THESE

présentée à l'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE et MEDICALE de GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN ELECTRONIQUE
3ème CYCLE

par

Nizar TALLAJ

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION AU CONTACT SEMICONDUCTEUR - ELECTROLYTE

*

Soutenue le 21 DECEMBRE 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur	P. DUCROS	Président .
Messieurs	M. BUYLE-BODIN B. CLAUDEL G. KAMARINOS	Examinateurs .

THESE

présentée à l'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE et MEDICALE de GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN ELECTRONIQUE
3ème CYCLE

par

Nizar TALLAJ

*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERACTION AU CONTACT SEMICONDUCTEUR - ELECTROLYTE

*

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE G R E N O B L E

LISTE DES PROFESSEURS

PRESIDENT : Monsieur *Michel SOUTIF* - VICE-PRESIDENT : Monsieur *Gabriel CAU*

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC	P.	Mécanique des fluides
	ARNAUD	G.	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD	P.	Chimie
	AUBERT	G.	Physique
	AYANT	Y.	Physique approfondie
Mme	BARBIER	M.J.	Electrochimie
MM.	BARBIER	J.C.	Physique expérimentale
	BARBIER	R.	Géologie appliquée
	BARJON	R.	Physique nucléaire
	BARNOUD	F.	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA	J.R.	Statistiques
	BARRIE	J.	Clinique chirurgicale
	BENOIT	J.	Radioélectricité
	BERNARD	A.	Mathématiques pures
	BESSON	J.	Electrochimie
	BEZES	H.	Chirurgie générale
	BLAMBERT	M.	Mathématiques pures
	BOLLIET	L.	Informatique (I.U.T. B)
	BONNET	G.	Electrotechnique
	BONNET	J.L.	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD	J.	Pathologie mèdicale
	BONNIER	E.	Electrochimie, électrométallurgie
	BOUCHERLE	A.	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ	R.	Physique nucléaire
	BOUSSARD	J.C.	Mathématiques appliquées
	BRAVARD	Y.	Géographie
	BRISSONNEAU	P.	Physique du solide
	BUYLE-BODIN	M.	Electronique
	CABANAC	J.	Pathologie chirurgicale
	CABANEL	G.	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS	F.	Anatomie
	CARRAZ	G.	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU	G.	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS	G.	Chimie organique
	CHABAUTY	C.	Mathématiques pures
	CHARACHON	R.	Oto-rhino-laryngologie
	CHATEAU	R.	Thérapeutique
	CHENE	M.	Chimie papetière
	COEUR	A.	Pharmacie chimique
	CONTAMIN	R.	Clinique gynécologique
	COUDERC	P.	Anatomie pathologique
	CRAYA	A.	Mécanique
Mme	DEBELMAS	A.M.	Matière médicale

UNIV. LEIDEN BIBL.

MM.	DEBELMAS	J.	Géologie générale
	DEGRANGE	C.	Zoologie
	DESRE	P.	Métallurgie
	DESSAUX	G.	Physiologie animale
	DODU	J.	Mécanique appliquée
	DOLIQUE	J.M.	Physique des plasmas
	DREYFUS	B.	Thermodynamique
	DUCROS	P.	Cristallographie
	DUGOIS	P.	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
	FAU	R.	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI	N.	Electrostatique
	GAGNAIRE	D.	Chimie physique
	GALLISSOT	F.	Mathématiques pures
	GALVANI	O.	Mathématiques pures
	GASTINEL	N.	Analyse numérique
	GEINDRE	M.	Electroradiologie
	GERBER	R.	Mathématiques pures
	GIRAUD	P.	Géologie
	KLEIN	J.	Mathématiques pures
Mme	KOFLER	L.	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL	J.L.	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO	J.	Mécanique
	KUNTZMANN	J.	Mathématiques appliquées
	LACAZE	A.	Thermodynamique
	LACHARME	J.	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ	J.	Physique
	LATREILLE	R.	Chirurgie générale
	LATURAZE	J.	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT	P.	Mathématiques appliquées
	LEDRU	J.	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY	L.	Géophysique
	LOUP	J.	Géographie
Mle	LUTZ	E.	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE	B.	Mathématiques pures
	MALINAS	Y.	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOËL	P.	Séméiologie médicale
	MASSEPORT	J.	Géographie
	MAZARE	Y.	Clinique médicale A
	MICHEL	R.	Minéralogie et pétrographie
	MOURIQUAND	C.	Histologie
	MOUSSA	A.	Chimie nucléaire
	NEEL	L.	Physique du solide
	OZENDA	P.	Botanique
	PAUTHENET	R.	Electrotechnique
	PAYAN	J.J.	Mathématiques pures
	PEBAY-PEROULA	J.C.	Physique
	PERRET	R.	Servomécanismes
	PILLET	E.	Physique industrielle
	PASSAT	A.	Chimie systématique
	RENARD	M.	Thermodynamique
	REULOS	R.	Physique industrielle
	RINALDI	R.	Physique

MM.	ROGET	J.	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON	L.	Mécanique
	SEIGNEURIN	R.	Microbiologie et hygiène
	SENGEL	P.	Zoologie
	SILBERT	R.	Mécanique des fluides
	SOUTIF	M.	Physique générale
	TANCHE	M.	Physiologie
	TRAYNARD	P.	Chimie générale
	VAILLAND	F.	Zoologie
	VALENTIN	J.	Physique nucléaire
	VAUQUOIS	B.	Calcul électronique
Mme	VERAIN	A.	Pharmacie galénique
M.	VERAIN	A.	Physique
Mme	VEYRET	G.	Géographie
MM.	VEYRET	P.	Géographie
	VIGNAIS	P.	Biochimie médicale
	YOCCOZ	J.	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER	B.	Physique
	HANO JUN-ICHI		Mathématiques pures
	STEPHENS	M.	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING	A.	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS	F.	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS	J.P.	Mathématiques appliquées
	BIAREZ	J.P.	Mécanique
	BONNETAIN	L.	Chimie minérale
Mme	BONNIER	J.	Chimie générale
MM.	CARLIER	G.	Biologie végétale
	COHEN	J.	Electrotechnique
	COUMES	A.	Radioélectricité
	DEPASSEL	R.	Mécanique des fluides
	DEPORTES	C.	Chimie minérale
	GAUTHIER	Y.	Sciences biologiques
	GAVEND	M.	Pharmacologie
	GERMAIN	J.P.	Mécanique
	GIDON	P.	Géologie et minéralogie
	GLENAT	R.	Chimie organique
	HACQUES	G.	Calcul numérique
	JANIN	B.	Géographie
Mme	KAHANE	J.	Physique
MM.	MULLER	J.M.	Thérapeutique
	PERRIAUX	J.J.	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF	M.	Electrotechnique
	REBECQ	J.	Biologie (C.U.S.)
	REVOL	M.	Urologie
	REYMOND	J.C.	Chirurgie générale
	ROBERT	A.	Chimie papetière

MM.	DE ROUGEMONT	J.	Neurochirurgie
	SARRAZIN	R.	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD	J.	Géologie
	SIBILLE	R.	Construction mécanique
	SIROT	L.	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF	J.	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET
MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD	C.	Physique pharmaceutique
Mle	ALARY	J.	Chimie analytique
MM.	AMBLARD	P.	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS	P.	Parasitologie
	ARMAND	Y.	Chimie
	BEGHIN	C.	Chimie organique
	BELORIZKY	E.	Physique
	BENZAKEN	C.	Mathématiques appliquées
	BILLET	J.	Géographie
	BLIMAN	S.	Electronique (E.N.S.E.R.)
	BLOCH	D.	Electrotechnique
Mme	BOUCHE	L.	Mathématiques (C.U.S.)
MM.	BOUCHET	Y.	Anatomie
	BOUVARD	M.	Mécanique des fluides
	BRODEAU	F.	Mathématiques (I.U.T. B)
	BRUGEL	L.	Energétique
	BUISSON	R.	Physique
	BUTEL	J.	Orthopédie
	CHAMBAZ	E.	Biochimie médicale
	CHAMPETIER	J.	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA	J.	Biologie appliquée (E.F.P.)
	CHIBON	P.	Biologie animale
	COHEN-ADDAD	J.P.	Spectrométrie physique
	COLOMB	M.	Biochimie médicale
	CONTE	R.	Physique
	COULOMB	M.	Radiologie
	CROUZET	G.	Radiologie
	DURAND	F.	Métallurgie
	DUSSAUD	R.	Mathématiques (C.U.S.)
Mme	ETERRADOSSI	J.	Physiologie
MM.	FAURE	J.	Médecine générale
	GENSAC	P.	Botanique
	GIDON	M.	Géologie
	GRIFFITHS	M.	Mathématiques appliquées
	GROULADE	J.	Biochimie médicale
	HOLLARD	D.	Hématologie
	HUGONOT	R.	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN	S.	Physiologie animale
	IVANES	M.	Electricité
	JALBERT	P.	Histologie
	JOLY	J.R.	Mathématiques pures
	JOUBERT	J.C.	Physique du solide

MM.	JULLIEN	P.	Mathématiques pures
	KAHANE	A.	Physique générale
	KUHN	G.	Physique
	LACOUME	J.L.	Physique
Mme	LAJZEROWICZ	J.	Physique
MM.	LANCIA	R.	Physique atomique
	LE JUNTER	N.	Electronique
	LEROY	P.	Mathématiques
	LOISEAUX	J.M.	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE	J.P.	Physique nucléaire
	LUU DUC	C.	Chimie organique
	MACHE	R.	Physiologie végétale
	MAGNIN	R.	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL	J.	Mécanique
	MARTIN-BOUYER	M.	Chimie (C.U.S.)
	MAYNARD	R.	Physique du solide
	MICHOULIER	J.	Physique (I.U.T. A)
	MICOUD	M.	Maladies infectieuses
	MOREAU	R.	Hydraulique (I.N.P.)
	NEGRE	R.	Mécanique
	PARAMELLE	B.	Pneumologie
	PECCOUD	F.	Analyse (I.U.T. B)
	PEFFEN	R.	Métallurgie
	PELMONT	J.	Physiologie animale
	PERRET	J.	Neurologie
	PERRIN	L.	Pathologie expérimentale
	PFISTER	J.C.	Physique du solide
	PHELIP	X.	Rhumatologie
Mle	PIERY	Y.	Biologie animale
MM.	RACHAIL	M.	Médecine interne
	RACINET	C.	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD	M.	Chimie
	RICHARD	L.	Botanique
Mme	RINAUDO	M.	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER	G.	Mathématiques (I.U.T. B)
	SHOM	J.C.	Chimie générale
	STIEGLITZ	P.	Anesthésiologie
	STOEBNER	P.	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM	B.	Mathématiques appliquées
	VEILLON	G.	Mathématiques appliquées (I.N.P.)
	VIALON	P.	Géologie
	VOOG	R.	Médecine interne
	VROUSSOS	C.	Radiologie
	ZADWORNY	F.	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS	G.	Radioélectricité
	CHEEKE	J.	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT	H.	Mathématiques
	STUARD	S.	Mathématiques pures
	YACOUD	M.	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL	H.	Physiologie
Mme	RENAUDET	J.	Microbiologie.

TABLE DES MATIERES

PAGES :

I - INTRODUCTION 1

II - NOTION D'ADSORPTION ET DE CATALYSE SUR LA SURFACE DU SEMICONDUCTEUR 2
2.1 ADSORPTION ET CATALYSE 3
2.2 ETATS DE SURFACE 5
2.3 ELECTROLYTES 8
2.4 ETUDE DE DIVERS PARAMETRES DE LA SURFACE 10
2.4.1 Calcul de la valeur de charge d'espace du semiconducteur 11
2.4.2 Variation de densités des porteurs en surface par l'adsorption 13
2.4.3 Variation de la barrière de potentiel en surface 14
2.4.4 Vitesse de recombinaison et durée de vie des porteurs en surface 15
2.5 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 15
2.5.1 Le matériau semiconducteur 15
2.5.2 Préparation des échantillons contacts 15
2.5.3 Porte-échantillon 16
2.5.4 Choix du milieu électrolyte 17

III - INFLUENCE D'UN MILIEU ELECTROLYTE SUR LA CONDUCTION LONGITUDINALE D'UN BARREAU SEMICONDUCTEUR 18
3.1 CONDITIONS ET PRECAUTIONS EXPERIMENTALES 18
3.2 PRESENTATION DU PHENOMENE 19
3.2.1 Caractéristiques statiques (I_b,V_b) 19
3.2.2 Réponse transitoire du courant longitudinal I_b à un échelon de tension 22
3.2.3 Réponse transitoire du courant à un train d'impulsions rectangulaires de V_b 25
3.2.4 Modulation, en impulsions rectangulaires, du courant I_b autour d'un point de repos I_o 25

.../...

3.3 ROLE DE DIVERS PARAMETRES DU SEMICONDUCTEUR 28
3.3.1 Influence de l'électrolyte sur la durée de vie des porteurs 28
3.3.2 Résistivité du barreau, influence du dopage 30
3.3.3 Rôle du traitement de surface 30
3.3.4 Influence de la température 32
3.3.5 Concentration de l'électrolyte 38
3.3.6 Effets d'enrichissement et d'appauvrissement des porteurs en surface produits par deux champs électrique et magnétique croisés 40

/ - ETUDE ET ANALYSE DES PHENOMENES DE L'INTERACTION SEMICONDUCTEUR-ELECTROLYTE 43
4.1 INTERACTION SURFACE SEMICONDUCTRICE ET ELECTROLYTE 43
4.1.1 Conduction électrolytique 43
4.1.2 Influence du traitement des surfaces 43
4.1.3 Effet de déplacement de l'échantillon dans l'électrolyte 44
4.2 PHENOMENE D'ADSORPTION 44
4.2.1 Effet de chimisorption sur la conductivité du barreau semiconducteur 45
4.2.2 Calcul des densités de porteurs en excès sur la surface et la variation de la barrière de potentiel en surface 47
4.3 ETUDE DE LA REPONSE TRANSITOIRE ET DU REGIME STATIONNAIRE 50
4.3.1 Ecoulement de charges libres à la surface 50
4.3.2 Injection des porteurs dans le volume du semiconducteur 53

- CONCLUSION 63

NNEXE - ETUDE DU ROLE DU TRAITEMENT DE SURFACE DU SEMICONDUCTEUR EN CONTACT AVEC UN MILIEU NEUTRE 65
A.1 CONDITIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX 65
A.2 RAPPEL THEORIQUE ET ANALYSE DES RESULTATS 67

IBLIOGRAPHIE 69

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BENOIT, Directeur de l'E.N.S. d'ELECTRONIQUE et de RADIOELECTRICITE pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son établissement, me permettant ainsi d'exercer mes activités de recherche.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire d'Electronique de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, sous la direction de Monsieur le Professeur M. BUYLE-BODIN. C'est très sincèrement que je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'attention et la disponibilité avec lesquelles il m'a reçu et guidé.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur P. DUCROS en acceptant de présider ce Jury et à l'intérêt qu'il a bien voulu manifester à l'égard de mon travail.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur B. CLAUDEL d'avoir accepté de parrainer mon travail de recherche en participant au Jury de ce mémoire.

Que Monsieur G. KAMARINOS, qui n'a pas cessé de suivre avec intérêt le développement de cette étude, trouve ici le témoignage de mon amitié.

Je remercie également tous mes camarades, chercheurs et techniciens, du Laboratoire pour l'ambiance de travail sympathique que j'ai trouvée auprès d'eux, et tout particulièrement Monsieur P. VIKTOROVITCH qui m'a donné le bon exemple d'une collaboration amicale et extrêmement profitable. J'exprime enfin ma reconnaissance et mes sentiments amicaux au personnel de l'E.N.S.E.R.G., en particulier à ceux qui ont assuré la réalisation matérielle de cet ouvrage pour leur efficacité et leur dynamisme.

I. INTRODUCTION

Dans l'étude du domaine des semiconducteurs, les travaux qui ont été effectués sur les effets de surface ont acquis une importance considérable pour le développement de la physique des semiconducteurs. Les divers travaux faits sur l'influence de l'électrolyte sur les surfaces du semiconducteur, qui font l'objet de ce mémoire, font partie de ceux effectués par une équipe du Laboratoire d'Electronique qui s'intéresse tout particulièrement à certaines études des effets de surface.

Nous nous sommes donc attachés à présenter les résultats expérimentaux (chapitre 3) montrant l'influence de l'électrolyte sur la conduction longitudinale du barreau semiconducteur, ainsi que le rôle de divers paramètres caractérisant celui-ci. Nous donnerons ensuite (chapitre 4), une analyse de ces résultats en étudiant les phénomènes de l'interaction entre Semiconducteur-Electrolyte qui se produisent à l'interface et dans le volume du semiconducteur.

Pour introduire notre étude, nous présentons (chapitre 2), la notion d'adsorption et de catalyse sur la surface du semiconducteur, ainsi que la définition des électrolytes et les paramètres qui permettent de les comparer.

Nous verrons (étude annexe), que le traitement de surface influe considérablement sur la conductance surfacique du semiconducteur, lorsqu'il baigne dans un milieu neutre, et par conséquent, sur la conductance totale de celui-ci.

II. NOTION D'ADSORPTION ET DE CATALYSE A LA SURFACE DU SEMICONDUCTEUR

Le système Semiconducteur-Electrolyte présente de nombreux avantages pour l'étude de la structure électronique de la surface du semiconducteur. En effet, la présence d'un électrolyte en contact avec la surface du semiconducteur donne naissance dans l'électrolyte à deux régions adjacentes :

1) région de charge d'espace (région de GOUY) ;

2) région d'HELMHOLTZ formée par les ions ou les molécules adsorbées ;

et modifie la zone de charge d'espace dans le semiconducteur pour maintenir la neutralité de charge globale [1][2][3] (figure 2.1).

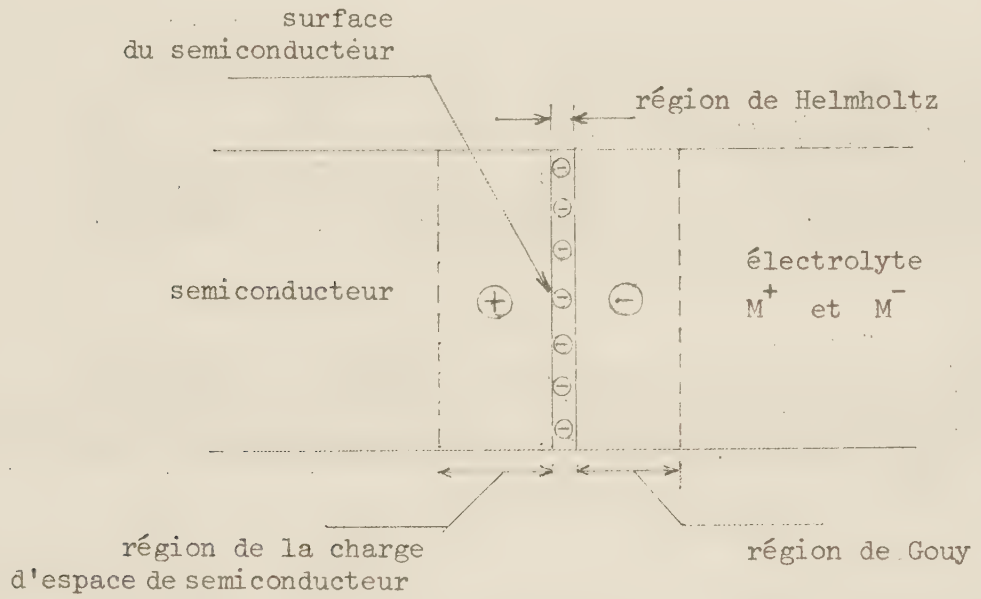


FIGURE 2.1

La présence d'un électrolyte en contact avec le semiconducteur donne naissance à deux régions (GOUY, HELMHOLTZ) et modifie la région de la charge d'espace du semiconducteur.

La présence des atomes (ou des molécules) ionisés, provenant de la dissociation de l'électrolyte, à la surface du semiconducteur peut avoir deux effets [4] :

1) déformer les bandes d'énergie, au voisinage immédiat de la surface, provoquée par l'échange des charges entre les deux milieux ;

2) créer des niveaux d'énergie discrets ou états de surface.

La figure (2.2) montre un de ces états d'énergie localisée au niveau E_A correspondant à un atome (ou à une molécule) adsorbé (ée). Cet état de surface est déterminé par la nature du semiconducteur et l'atome adsorbé.

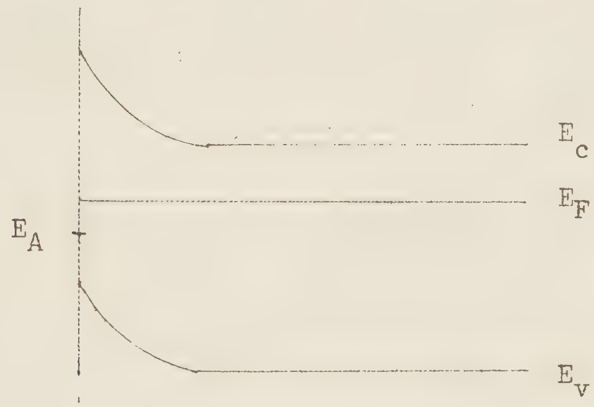


FIGURE 2.2

L'état A, crée en surface par la présence d'un milieu électrolyte, localisé à l'énergie E_A correspondant à la molécule adsorbée.

2.1. ADSORPTION ET CATALYSE

La présence d'un semiconducteur dans un électrolyte favorise la dissociation de celui-ci. La catalyse est la dissociation des molécules au contact du solide. En effet, tout processus chimique catalysé par un corps solide comprend nécessairement trois stades : adsorption, dissociation, et désorption. Donc, les molécules de l'électrolyte adsorbées à la surface du semiconducteur sont dissociées avant d'être désorbées. L'adsorption et la désorption constituent les stades initiaux et finaux de toute réaction catalytique hétérogène* [5].

Les propriétés catalytiques d'un semiconducteur sont très étroitement liées à sa nature et aux phénomènes électroniques qui s'y déroulent en volume et à la surface. Le problème de la catalyse sur les semiconducteurs qui est un problème chimique, peut être considéré en même temps comme étant du domaine de la physique des semiconducteurs [6][7].

Selon l'origine des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, nous pourrons distinguer deux types d'adsorption [8][9][10] :

~ ~

*Catalyse hétérogène : est une réaction qui se produit à la surface de séparation de deux phases différentes.

a) Adsorption physique

Les forces qui naissent entre le solide et la molécule sont des forces de VAN DER WAALS (électrostatiques par exemple).

b) Adsorption chimique

Les forces responsables de l'adsorption sont de nature chimique, du type de forces d'échange. Les forces de liaison sont, comme toute réaction chimique, des forces de covalence auxquelles peuvent s'ajouter des interaction ioniques.

Le tableau (2.1) montre les spécifications de chaque type d'adsorption pour certains critères :

Critère	Adsorption	
	Physique	Chimique
Réversibilité	faible	difficile
Zone de t°	basse	plus élevée
Chaleur d'adsorption	faible	forte>10kcal/mol

TABLEAU 2.1 (d'après MEIJER and BOOTSMA[10]).

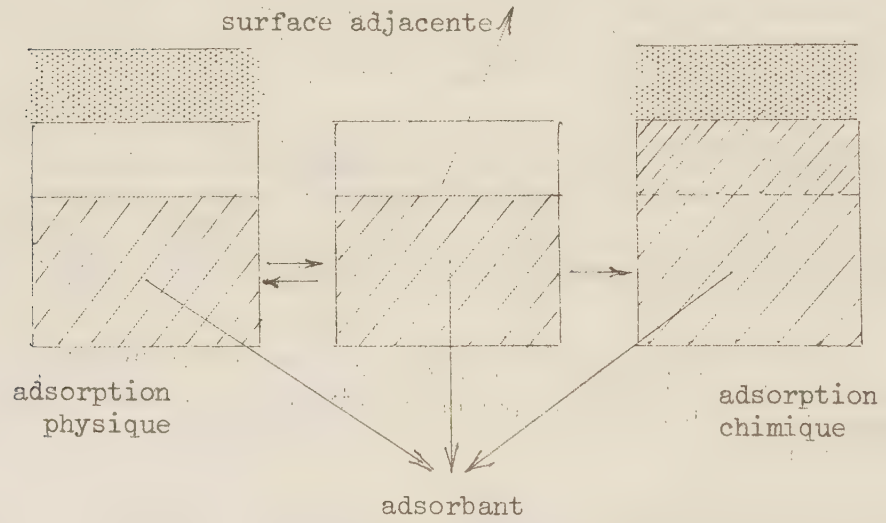


FIGURE 2.3

Interaction à la surface entre le milieu ambiant et le semiconducteur pour les deux sortes d'adsorption (d'après MEIJER and BOOTSMA [10]).

Du point de vue théorique, ces deux types d'adsorption doivent être étudiés différemment. Dans le cas de l'adsorption physique, la molécule adsorbée et le réseau de l'adsorbant doivent être considérés comme deux systèmes indépendants. Lorsqu'il y a adsorption chimique, la molécule adsorbée et le réseau forment un seul système. Notons que l'adsorption physique n'a pas d'influence, ou que son influence est négligeable, sur les propriétés électroniques du semiconducteur [4].

La fraction η des molécules ionisées et adsorbées à la surface est [4] :

$$\eta = \frac{\text{nombre de molécules adsorbées et ionisées}}{\text{nombre de molécules adsorbées}} = \frac{N'_M}{N_M}$$

η peut aussi être interprété comme la probabilité d'ionisation des molécules adsorbées.

Nous verrons par la suite que η est une fonction du champ électrique appliqué parallèlement aux deux surfaces du semiconducteur qui sont en contact avec l'électrolyte.

La valeur absolue de la charge d'espace à la surface du semiconducteur, en contact avec l'électrolyte, est :

$$|Q_S| = qN'_M \quad * \qquad \begin{matrix} q : \text{charge} \\ \text{électronique} \end{matrix} \qquad (2.1)$$

qui est égale, en valeur absolue, à celle de la charge d'espace dans le semiconducteur (condition de neutralité).

2.2. *ETATS DE SURFACE*

Les particules chimisorbées sont considérées comme des impuretés introduites à la surface du semiconducteur. Ces particules ne sont pas localisées, car elle peuvent passer de la surface du semiconducteur au milieu ambiant, ou se déplacer "glisser" sur cette surface (à condition évidemment de surmonter certaines barrières énergétiques).

Notons également qu'il existe des états de surface provenant des défauts de structure localisés sur la surface.

~ ~

*Nous avons utilisé comme électrolytes l'eau distillée, le méthanol, l'éthanol, la méthylamine et la pyridine, c'est-à-dire des électrolytes dont les molécules dissociées donnent des ions de charge unité. D'où la relation (2.1).

De nombreux calculs [6] montrent qu'une molécule adsorbée chimiquement est considérée, du point de vue électronique, comme un défaut superficiel de structure et elle peut constituer, selon sa nature, un piège, pour un électron libre ou un trou libre du réseau. Elle peut donc jouer le rôle d'un centre accepteur ou donneur. De plus, la même molécule, adsorbée chimiquement sur le même semiconducteur, peut être à la fois un centre accepteur ou un centre donneur, c'est-à-dire présenter une affinité tant pour un électron libre que pour un trou libre.

Selon la localisation de l'état "centre de piègeage" par rapport au niveau de Fermi, E_F, du semiconducteur, deux cas différents sont distingués :

a) Centres accepteurs

Ce sont les états de surface A_a localisés au dessous du niveau de Fermi ($E_a < E_F$). Ils vont être remplis par des électrons de la bande de conduction. La surface se charge ainsi négativement, tandis qu'une charge positive apparaît dans la zone de charge d'espace du semiconducteur (figure 2.4). Ce transfert de charge continue jusqu'à l'équilibre (où les deux niveaux de Fermi seront alignés). Cela se traduit par une flexion des bandes d'énergie à la surface du semiconducteur.

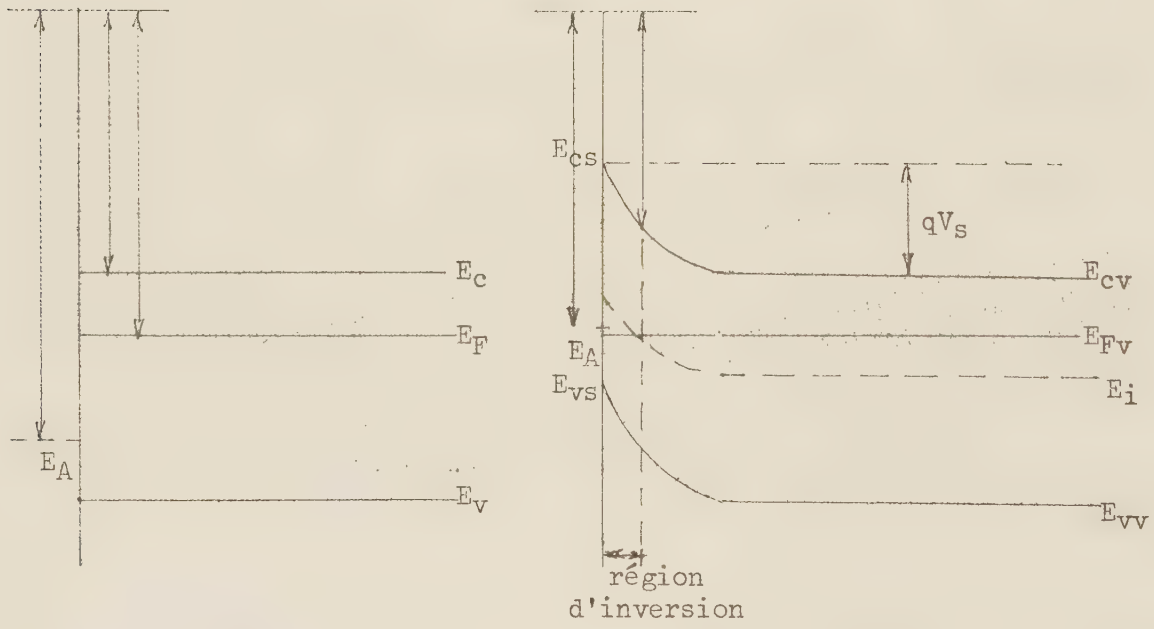


FIGURE 2.4.

Diagramme des bandes d'énergie d'un semiconducteur type A au voisinage de la surface en contact avec l'électrolyte.

a) le semiconducteur étant isolé (pas d'états de surface)

b) le semiconducteur en contact avec l'électrolyte et la naissance d'une charge positive dans la région de charge d'espace du semiconducteur, la surface est chargée négativement.

La position finale de E_A, par rapport au niveau de Fermi du semiconducteur, est déterminée par la condition de neutralité entre la charge positive dans la zone de charge d'espace du semiconducteur et la charge négative d'équilibre des états créés [2][4].

b) Centres donneurs

Ce sont les états de surface A_d localisés au-dessus du niveau de Fermi ($E_D > E_F$). Des trous de la bande de valence du semiconducteur les remplissent. La surface se charge donc positivement et une charge négative apparaît dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. De même, les bandes d'énergie à la surface accusent une flexion (figure 2.5).

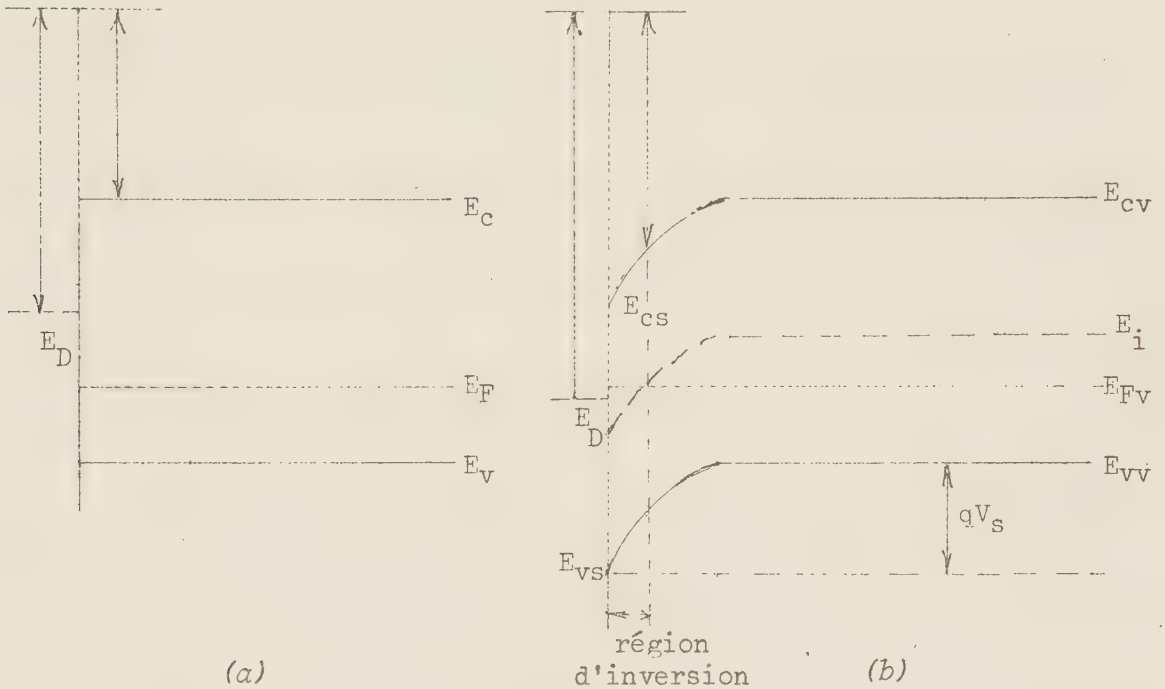


FIGURE 2.5.

Diagramme des bandes d'énergie d'un semiconducteur type (p) *au voisinage de la surface en contact avec l'électrolyte.*

a) le semiconducteur est isolé.

b) le semiconducteur est en contact avec l'électrolyte.

Dans les figures (2.4), (2.5), le cas (a) est représenté sur un semiconducteur du type n et le cas (b) sur un autre du type p.

Il serait utile de remarquer que l'on peut rencontrer des centres accepteurs sur une surface d'un semiconducteur du type p tels que ($E_A > E_F$), mais ils sont négligeables devant les porteurs majoritaires. De même pour le cas des centres donneurs sur une surface d'un semiconducteur du type n.

La localisation d'un électron libre ou d'un trou sur une molécule adsorbée chimiquement ou dans son voisinage change le caractère de la liaison de cette molécule avec la surface. Cela nous conduit à distinguer deux sortes de chimisorption [6] :

1) faible : lorsque la molécule reste électriquement neutre et que sa liaison avec le réseau se réalise sans participation d'un électron ou d'un trou libre du réseau cristallin.

2) forte : lorsque la molécule retient près d'elle un électron ou un trou libre du réseau cristallin et se présente donc comme un complexe électriquement chargé.

Les termes "faible" et "forte" n'ont pas ici qu'un sens conventionnel. Il ne s'agit en fait que de formes plus ou moins fortes de la liaison de l'adsorption chimique.

2.3. ELECTROLYTES

Ce sont des solutions conductrices ; nous distinguons, du point de vue chimique, deux sortes de corps conducteurs [11] :

. Inaltérables : qui restent chimiquement sans changement quand un courant les traverse.

. Altérables : ils sont décomposés par le courant.

Quand on plonge deux électrodes polarisés différemment dans une telle solution, il s'établit un courant électrique. La conductivité de l'électrolyte résulte d'un phénomène de convexion où les ions, provenant de la dissociation de cet électrolyte, sont les véhicules matériels de l'électricité.

L'équation de dissociation d'un électrolyte s'écrit :

$$AB \overset{K}{\rightleftharpoons} A^+ + B^- \quad .$$

Normalement on définit :

1) Une constante de dissociation K :

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \qquad (2.2)$$

où [AB], [A^+] et [B^-], sont respectivement les concentrations des molécules [AB], des cations [A^+], et des anions [B^-]. Par exemple, pour un électrolyte acide, (comme l'acide acétique), on a [8] :

$$CH_3COOH \overset{K_a}{\rightleftharpoons} CH_3COO^- + H^+$$

avec $$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (2.3)$$

Ainsi pour un électrolyte basique, (comme la méthylamine), on a :

$$CH_3NH_2 \overset{K_b'}{\underset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} CH_3NH_3^+ + OH^-$$

avec $$K_b' = \frac{[CH_3NH_2^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3NH_2][H_2O]}, \quad K_b = K_b'[H_2O] \qquad (2.4)$$

2) Un coefficient de dissociation α :

$(0 \leq \alpha \leq 1)$ tel que si l'on part d'une concentration initiale C_0 en AB, on retrouve en solution :

$$[AB] = (1 - \alpha)C_0, \quad [A^+] = [B^-] = \alpha C_0 \qquad (2.5)$$

et $$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} \qquad (2.6)$$

Ainsi, α est une fonction décroissante de C_0, c'est-à-dire que la dissociation diminue en raison inverse de la concentration initiale (à la limite : α tend vers 1 quand C_0 tend vers 0, c'est-à-dire que la dissociation est totale quand la dilution est infinie).

3) Une énergie de dissociation Q (en J/mol) :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (2.7)$$

où : R : constante des gaz parfaits $\simeq$ 8,3 J/K.mole
T : température absolue
K_0 : constante.

Ainsi, pour une dissociation exothermique, toute élévation de température se traduit par une diminution de K, donc une diminution de α. De même pour une dissociation endothermique, une élévation de temrature se traduit par une augmentation de α.

Nous constatons, donc, qu'il serait important de contrôler, par la suite, la température et la concentration initiale pendant les expériences.

Un autre critère, permettant une comparaison des électrolytes, (forts, faibles), est constitué par le pH [13] :

Le pH d'un électrolyte définit la concentration des ions d'hydrogène H^+ dans cet électrolyte :

$$pH \overset{déf}{=\!=} \text{colog}\,[H^+] = -\log[H^+] \qquad (2.8)$$

De même, nous pouvons définir pOH :

$$pOH \overset{déf}{=\!=} \text{colog}\,[OH^-] = -\log[OH^-] \qquad (2.9)$$

Pour l'eau distillée pure, nous avons :

$$pH = pOH = 7$$

Dans une solution aqueuse, on a toujours :

$$pH + pOH = 14 \qquad (2.10)$$

Les valeurs de pH et de pOH varient donc entre 0 et 14.

Pour une solution acide $pH < 7$. Inversement pour une solution basique $pH > 7$.

Un électrolyte, ayant un pH autour de 7, est un électrolyte faible. Par contre, si la valeur de pH s'éloigne de 7, nous avons un électrolyte fort, (comme d'habitude en solution de Hcl, NaOH, etc...)

Nous attirons l'attention sur le fait qu'il faut prendre d'autres mesures en considération dans le cas des alcools [15, p300]. Ils sont amphotères , (tantôt des acides, tantôt des bases). A titre d'exemple, la constante de dissociation, Ka, de l'éthanol est de l'ordre de 10^{-18}, (inférieure à celle de l'eau 10^{-14}).

2.4. *ETUDE DE DIVERS PARAMETRES DE LA SURFACE DU SEMICONDUCTEUR*

Avant de donner les résultats obtenus expérimentalement et leurs interprétations, nous présentons une étude de divers paramètres caractérisant la surface du semiconducteur. Nous commencerons par le calcul de la valeur de charge d'espace du semiconducteur, ensuite, nous citerons les différentes relations permettant de trouver la valeur de la barrière de potentiel V_S, et la vitesse de recombinaison des porteurs en surface.

2.4.1. *Calcul de la valeur de charge d'espace de semiconducteur*

Nous rappelons que, la conductivité σ d'un matériau est le rapport entre la densité du courant électrique I qui le traverse et le champ électrique E appliqué :

$$\sigma = \frac{I}{E} . \tag{2.11}$$

Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, on a :

$$\sigma = q(\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) = qn_i(\mu_n + \mu_p), \tag{2.12}$$

où μ_n est la mobllité des électrons en valeur absolue,

μ_p est la mobilité des trous,

$n = p = n_i$ est la densité des porteurs intrinsèques.

La charge Q_{sc}, dans la zone de charge d'espace du semiconducteur est calculée en partant de l'équation de POISSON [17], [18] :

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon} , \tag{2.13}$$

où ρ densité de charge dans la zone de charge d'espace,

ε constante diélectrique du matériau ($\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$),

avec ε_0 permittivité du vide $= \frac{1}{36\pi} \cdot 10^{-9}$ F/m,

ε_r permittivité relative.

En une seule dimension, l'équation (2.13) devient (voir figure 2.6 dans le cas du type donneurs) :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} . \tag{2.14}$$

Or : $$\rho(x) = q(p - n), \tag{2.15}$$

avec : $p = n_i \exp(\phi)$, $n = n_i \exp(-\phi)$, $\phi = \frac{-qV}{KT}$. (2.16)

Donc l'équation (2.14) s'écrit :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{q^2 n_i}{KT\varepsilon_0\varepsilon_r} (e^{\phi} - e^{-\phi}), \tag{2.17}$$

ou sous la forme :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{L_D^2} \cdot \mathrm{sh}\phi, \tag{2.18}$$

avec $L_D = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r KT}{2q^2 n_i}\right)^{1/2}$, (longueur de DEBYE). (2.19)

Tenant compte des conditions aux limites (figure 2.6) :

$$\left|\begin{array}{l} V(x=0) = V_s \\ V(x=\infty) = 0 \end{array}\right. \Longrightarrow \left|\begin{array}{l} \phi\,(x=0) = \dfrac{-qV_s}{KT} = \phi_s \\ \phi\,(x=\infty) = 0 \end{array}\right.$$

$$\left|\begin{array}{l} \left(\dfrac{dV}{dx}\right)_{x=\infty} = 0 \\ \left(\dfrac{dV}{dx}\right)_{x=0} < 0 \end{array}\right. \Longrightarrow \left|\begin{array}{l} \left(\dfrac{d\phi}{dx}\right)_{x=\infty} = 0 \\ \left(\dfrac{d\phi}{dx}\right)_{x=0} > 0 \end{array}\right. \qquad (2.20)$$

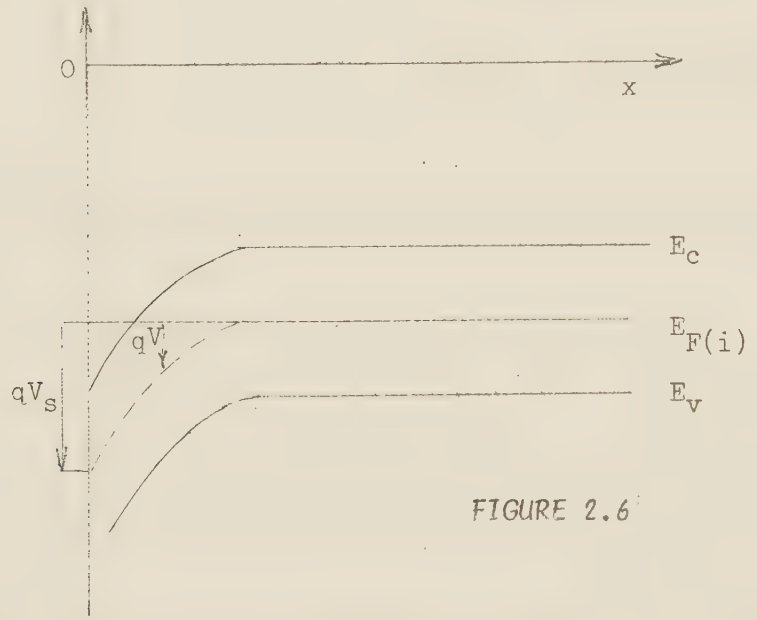


FIGURE 2.6

L'intégration de l'équation différentielle (2.18) est :

$$\frac{d\phi}{dx} = \mp \frac{2}{L_D} \operatorname{sh}\left(\frac{\phi}{2}\right) . \qquad (2.21)$$

Ces conditions aux limites nous imposent de prendre le signe +, la solution devient donc :

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{2}{L_D} \operatorname{sh} \frac{\phi}{2} . \qquad (2.22)$$

D'après (2.20), l'équation (2.22) devient en $x = 0$:

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{2}{L_D} \operatorname{sh} \frac{\phi_s}{2} . \qquad (2.23)$$

La valeur de Q_{Ssc} est donnée par :

$$Q_{Ssc} = \int_0^\infty \rho(x)\, dx . \qquad (2.24)$$

En portant la valeur de $\rho(x)$ de (2.14) dans (2.24), on peut écrire :

$$Q_{S_{sc}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r KT}{q} \int_0^{\infty} \frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{KT\varepsilon_0\varepsilon_r}{q} \left(\frac{d\phi}{dx}\right) \quad . \qquad (2.25)$$

Des deux relations (2.23) et (2.25), nous tirons :

$$Q_{S_{sc}} = -\sqrt{8n_i KT\varepsilon_0\varepsilon_r}\ \mathrm{sh}\ \frac{\phi_s}{2} = -\sqrt{8n_i KT\varepsilon_0\varepsilon_r}\ \mathrm{sh}\ \frac{qV_s}{KT} \quad (\text{en } C/m^2). \qquad (2.26)$$

Remarquons que la relation (2.25) est la traduction de l'égalité, en valeur absolue, entre la charge de la zone de charge d'espace du semiconducteur et la charge superficielle (condition de neutralité).

D'une façon analogue, nous pourrons prouver que $Q_{S_{sc}} > 0$ pour le cas des centres accepteurs.

2.4.2. La variation de densité des porteurs en surface par l'adsorption

Soit $(Q_{S_{sc}})_N$ la charge d'espace d'un semiconducteur plongé dans un milieu neutre (heptane), et $(Q_{S_{sc}})_E$ la valeur de cette charge quand le semiconducteur plonge dans un milieu électrolyte. Comme nous l'avons déjà vu, le phénomène d'adsorption des molécules de l'électrolyte à la surface du semiconducteur est à l'origine d'une modification de la barrière de potentiel en surface :

$$\Delta V_s = (V_s)_E - (V_s)_N \quad , \qquad (2.27)$$

et la valeur de charge d'espace :

$$\Delta Q_{S_{sc}} = (Q_{S_{sc}})_E - (Q_{S_{sc}})_N \quad . \qquad (2.28)$$

Pour des échantillons de forme parallélépipédique (figure 2.7), on peut calculer la variation des densités de porteurs en surface. La densité moyenne des porteurs en excès créés peut être déduite de la variation de conductivité du semiconducteur :

$$\Delta d = \frac{\Delta\sigma}{q\mu_d} = \frac{1}{q\mu_d} \frac{\Delta i_x}{E_x} \qquad (2.29)$$

où Δd est la densité moyenne de porteurs en excès, et :
$\Delta d = \Delta p$ pour le cas de centres accepteurs,
$\Delta d = \Delta n$ pour le cas de centres donneurs.

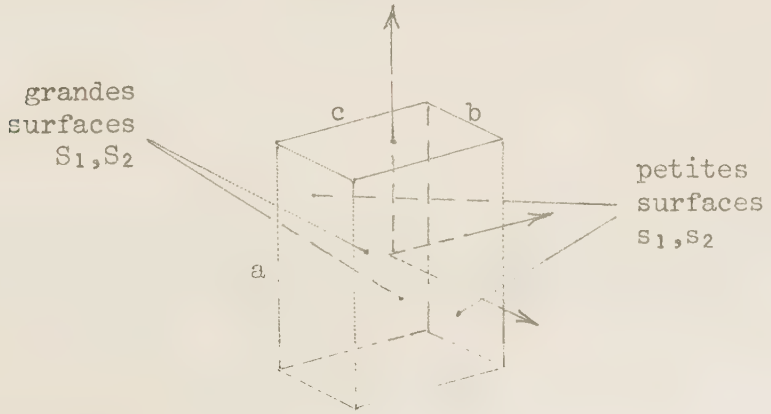


FIGURE 2.7

$$\Delta\sigma = \sigma_E - \sigma_N^*,$$

μ_d est la mobilité des porteurs.

L'excès des porteurs sur les deux surfaces S_1, S_2 (on néglige l'effet de l'électrolyte sur les surfaces s_1, s_2 devant S_1, S_2 - voir figure 2.7) :

$$\Delta d_s = \Delta d \cdot v_b = \frac{v_b}{q\mu_d} \frac{\Delta i_x}{Ex}, \qquad (2.30)$$

v_b : volume du barreau.

Cet excès par unité de surface est :

$$\Delta d_s' = \frac{\Delta d_s}{2S} = \frac{b}{2q\mu_d} \Delta\sigma . \qquad (2.31)$$

Mais $\Delta d_s' = \frac{\Delta Q_{Ssc}}{q}$, donc : $\Delta Q_{Ssc} = \frac{b}{2\mu_d} \Delta\sigma$. (2.32)

Si nous connaissons $\Delta\sigma$, nous pouvons déduire ΔQ_{Ssc} et $\Delta d_s'$.

2.4.3. La variation de la barrière de potentiel en surface

D'après ce qu'on a déjà vu, l'adsorption modifie la barrière de potentiel en surface. Une telle modification peut être calculée en fonction de la variation de conductivité globale du semiconducteur. En effet, de la relation (2.26), nous pouvons écrire :

$$|\Delta Q_{Ssc}| = \frac{2KT\varepsilon_0\varepsilon_r}{L_D} \operatorname{sh} \frac{q|\Delta V_s|}{2KT}, \qquad (2.33)$$

qui s'écrit, en supposant que $\Delta V_s >> 2KT$, sous la forme :

$$|\Delta V_s| = \frac{2KT}{q} \ell n \left(\frac{|\Delta Q_{Ssc}|}{(8KT\varepsilon_0\varepsilon_r n_i)^{1/2}} \right) . \qquad (2.34)$$

En remplaçant $|\Delta Q_{Ssc}|$ par sa valeur, à l'aide de l'équation (2.26), on obtient :

$$|\Delta V_s| = \frac{2KT}{q} \ell n \left(\frac{b}{2q\mu_d} \cdot \frac{1}{(8KT\varepsilon_0\varepsilon_r n_i)^{1/2}} \cdot \Delta\sigma \right) . \qquad (2.35)$$

~ ~

*σ_E, σ_N signifient la conductivité du barreau lorsqu'il plonge dans un milieu neutre, électrolyte respectivement.

2.4.4. *La vitesse de recombinaïson et la durée de vie des porteurs en surface*

a) Rappelons que le taux de recombinaison en surface R_S est donné par la relation :

$$R_S = S_R \Delta n = S_R \Delta p ,$$

où Δn, Δp sont les excès des porteurs par unité de surface et S_R est la vitesse de recombinaison en surface. Il existe une relation entre la vitesse de recombinaison en surface et la barrière de potentiel V_S [8] :

$$S_R = \frac{R_S}{\Delta n} = \frac{R_S}{\Delta p} = f(V_S) . \qquad (2.36)$$

Donc, une modification de V_S entraine un changement de la vitesse de recombinaison en surface. Nous avons observé un tel changement, causé par la présence de l'électrolyte à la surface, à l'aide du phénomène de magnétoconcentration [42]. Partant des surfaces S_1, S_2 ayant $S_{R1} = S_{R2}$ lorsque le semiconducteur plonge dans un électrolyte, nous avons remarqué que $S_{R1} \neq S_{R2}$ lorsqu'il est en contact avec l'électrolyte (cf. 4.2.2).

b) Durée de vie des porteurs : nous introduisons la relation donnant la durée de vie "effective" des porteurs τ_{eff} :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_s} ,$$

où τ_s est la durée de vie des porteurs en surface,
τ_v est la durée de vie des porteurs en volume.

Cette durée, τ_{eff}, caractérise l'ensemble des recombinaisons en volume et en surface [24]. L'influence de recombinaison en surface est considérable sur la durée de vie effective des porteurs. Cette influence a été constatée à l'aide des mesures de la décroissance de la photoconductivité lors de l'adsorption sur la surface.

2.5. *DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX*

2.5.1. *Le matériau semiconducteur*

Comme nous le verrons par la suite, les surfaces des matériaux semiconducteurs intrinsèques sont très sensibles aux phénomènes d'adsorption et de catalyse. C'est pourquoi nous travaillons sur des barreaux de Germanium qui est facile à obtenir à l'état intrinsèque. Nous avons utilisé des barreaux ayant :

1) une forme parallélépipèdique de dimensions ($a \cdot b \cdot c \simeq 1 \cdot 3 \cdot 20$ mm),

2) une résistivité de l'ordre de 50Ω•cm à la température ambiante.

3) une structure cristalline d'orientation (111).

2.5.2. Préparation des échantillons, contacts

a) Préparation des échantillons : les grandes surfaces S_1, S_2 du barreau semiconducteur sont soumises à un polissage mécanique (différents abrasifs de plus en plus fins - de 500 à 1µ) . Elles subissent ensuite : un décapage chimique dans une solution d'acide nitrique, d'acide fluorhydrique, d'acide acétique, et de l'eau distillée (solution CP8) ; un rinçage dans une solution de NaOH N/10, et dans un acide tartrique ; pour finir, on le rince dans l'eau distillée [21].

b) Réalisation des contacts : les contacts, destinés à soumettre le barreau au champ électrique longitudinalement, ont été réalisés par formation d'un alliage SnPb à une température de 200°C. Ces contacts doivent être non injectants pour nos expériences [20].

Un autre problème qui se pose en faisant l'alliage, est celui de la propreté des surfaces aux bords de l'échantillon. Une surface non suffisamment propre a le comportement d'une diode. On peut tester la qualité des contacts en relevant la caractéristique (I_b, V_b) de l'échantillon plongé dans un milieu neutre (heptane) (figure 2.8.a). Si les contacts de l'échantillon se comportent comme des diodes, on peut avoir une caractéristique (I_b,V_b) non ohmique (figure 2.8.b).

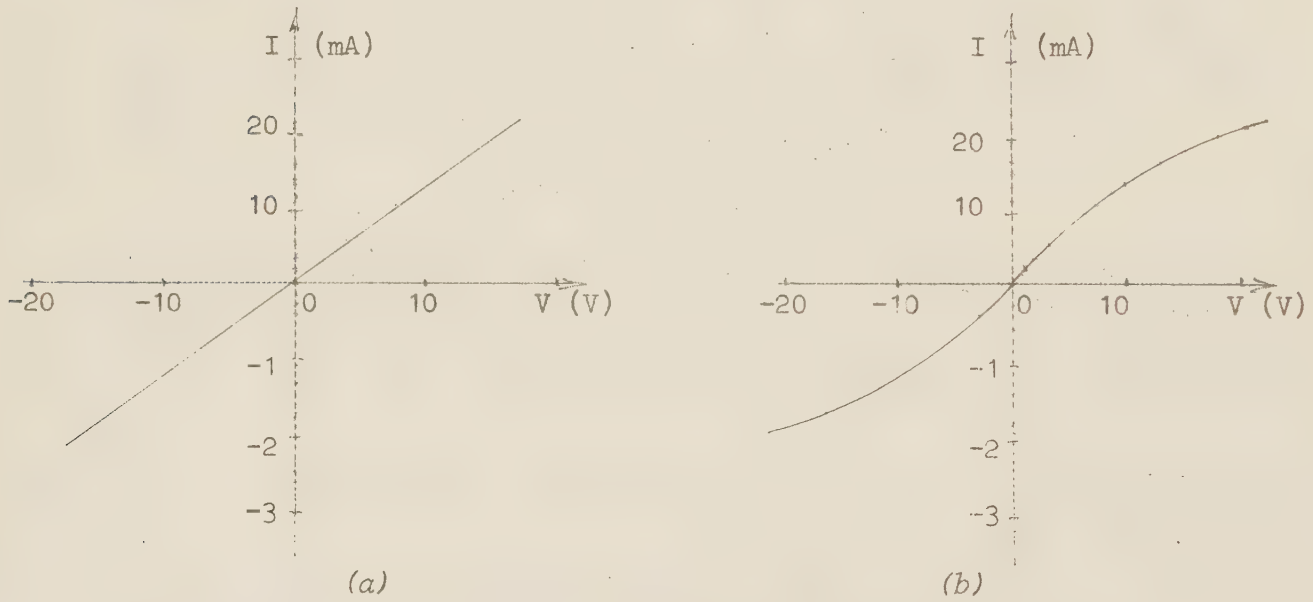


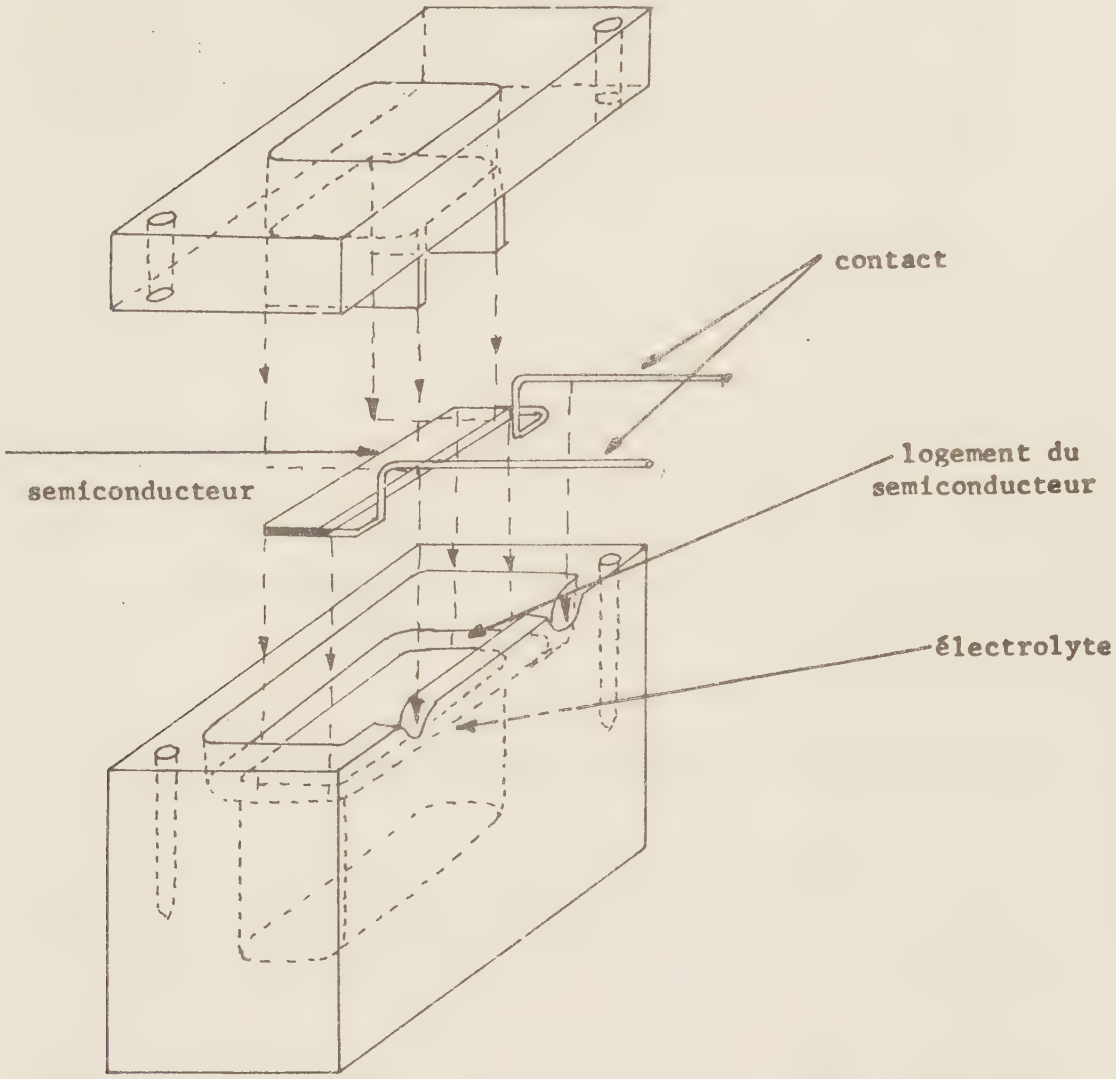
FIGURE 2.8

Caractéristique (I,V) *du semiconducteur ayant : a) contacts ohmiques, b) contacts non ohmiques.*

2.5.3. Porte-échantillon

La réalisation d'un porte-échantillon, permettant de séparer les deux grandes surfaces, a pour but d'étudier les phénomènes observés pour différentes conditions du milieu ambiant. La difficulté technique que nous avons rencontrée pour réaliser un tel porte-échantillon [34] consiste dans les étanchéités autour de l'échantillon. Donc, nous avons abouti à réaliser un autre porte-échantillon (figure 2.9) permettant de soumettre l'une des deux surfaces à l'action de l'électrolyte, la deuxième surface restant à l'air.

FIGURE 2.9 - *Porte-échantillon permettant de soumettre l'une des deux surfaces à l'action de l'électrolyte.*



2.5.4. *Choix du milieu électrolyte*

Nous utilisons des solutions des acides et des bases (amines) ayant une valeur de pH autour de 7 pour ne pas affecter l'état de surface (les alcools se comportant comme des acides faibles ou des bases faibles). Nous prenons l'exemple de l'éthanol [6] ; s'il se comporte comme un acide faible, nous avons :

$$CH_3CH_2OH \quad = \quad CH_3CH_2O^- \quad + \quad H^+ \quad .$$

Par contre, s'il se comporte comme une base faible, on a :

$$CH_3CH_2OH \quad = \quad CH_3CH_2^+ \quad + \quad OH^- \quad .$$

Nous n'assistons donc pas à un transfert des atomes de Germanium dans la solution [22][23].

Les acides utilisés sont en solution aqueuse (acide acétique par exemple). Les amines (méthylamine, pyridine) se comportent comme des bases faibles en présence de l'eau [25]. L'eau distillée fabriquée au laboratoire est un acide faible ayant un pH ≃ 6. Par contre, les alcools utilisés (méthanol, éthanol) ne sont pas des solutions aqueuses avec une forte concentration (98 % - alcools rectifiés).

III. INFLUENCE D'UN MILIEU ELECTROLYTE SUR LA CONDUCTION LONGITUDINALE D'UN BARREAU SEMICONDUCTEUR

3.1. CONDITIONS ET PRECAUTIONS EXPERIMENTALES

Le champ électrique longitudinal E_x appliqué aux extrémités x_1, x_2 du barreau est parallèle aux grandes surfaces S_1, S_2. Nous avons négligé l'effet sur les surfaces s_1, s_2 devant les grandes surfaces du fait que l'épaisseur b est faible (1 mm maximum).

Le champ électrique E_x est fourni par une source d'impulsions rectangulaires dont l'amplitude et la durée sont toujours choisies de façon à éviter tout échauffement. Le courant parcourant le barreau semiconducteur a été mesuré à l'aide d'une résistance r en série avec le barreau ($r \simeq 1/10\, R$, R : résistance du barreau). Les valeurs V_b, $V = rI_b$ sont détectées par un oscilloscope à deux voies.

Pour étudier l'influence d'un champ magnétique B_y, celui-ci est appliqué selon l'axe Oy (E_x, B_y sont ainsi croisés).

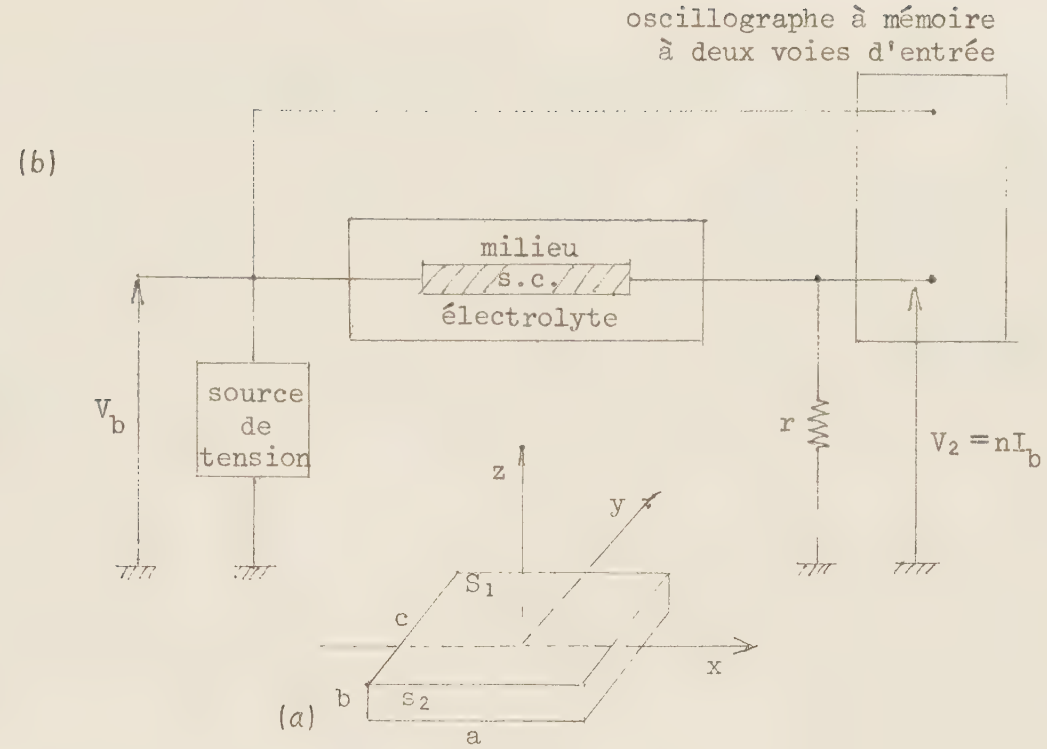


FIGURE 3.1

Montage réalisé pour relever les caractéristiques (I,V) *du barreau. Les surfaces qui entrent en jeu sont* S_1, S_2. *On néglige l'effet qui se produit aux surfaces* s_1, s_2.

3.2. PRESENTATION DU PHENOMENE

Nous allons étudier l'effet de l'électrolyte sur le courant longitudinal du barreau semiconducteur plongeant dans différents électrolytes d'abord par les caractéristiques statiques (I_b,V_b), ensuite par les deux réponses transitoires (la réponse du courant à un échelon de tension et la réponse harmonique). Au cours de cette étude, nous serions obligés de présenter deux expériences supplémentaires pour pouvoir étudier la variation de la résistance à faible courant dont l'influence est négligeable : à savoir les caractéristiques statiques (I_b,V_b) du semiconducteur pour une source d'impulsions de durée τ très faible ($\tau \to 0$), et l'évolution de la conductivité du semiconducteur soumis à un faible courant.

3.2.1. Caractéristiques (I_b,V_b) *statiques*

Nous présentons (figure 3.2 page 20), les caractéristiques $I_b,V_b)$ statiques d'un barreau de Germanium intrinsèque, d'une résistivité (ρ = 55 Ω.cm) ayant les dimensions (20 • 2 • 1 mm), baignant dans l'éthanol et ayant deux surfaces décapées, à la température ambiante.

Caractéristiques (I_b, V_b) statiques du barreau semi-conducteur ayant deux surfaces décapées et baignant dans un milieu neutre (heptane) et dans un milieu électrolyte (éthanol) à la température ambiante.

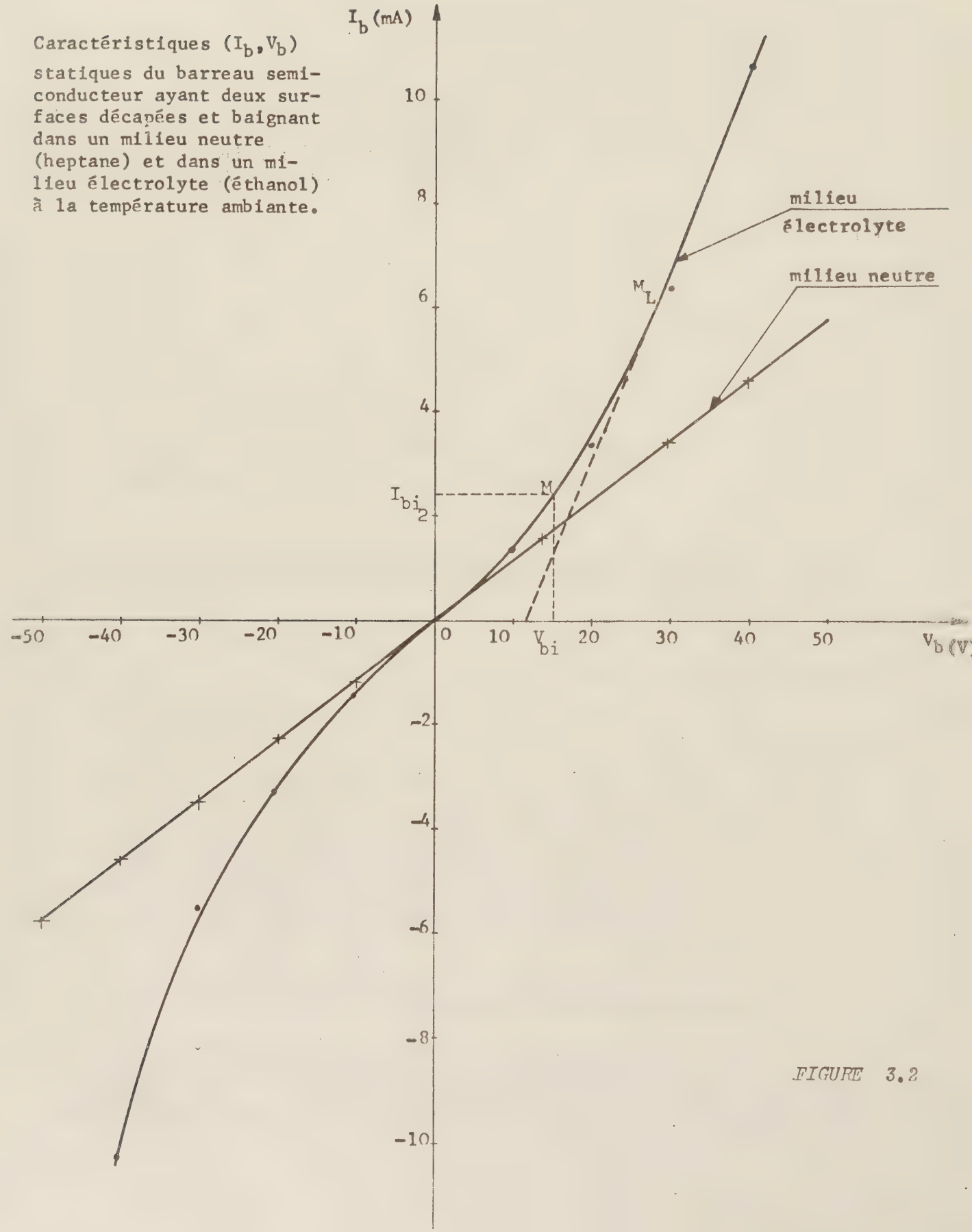


FIGURE 3.2

La tension appliquée est une source d'impulsions rectangulaires dont la durée de l'impulsion est de l'ordre de 4 ms, pour atteindre le régime stationnaire, et la fréquence récurrence est de 50 Hz.

L'allure des courbes (I_b,V_b) montre clairement que, pour un barreau baignant dans un électrolyte, il affiche un comportement non ohmique. La conductivité σ_E est supérieure à celle σ_N. Les points $M_i(I_{bi},V_{bi})$ de ces courbes sont statiques. Ils ont été relevés lorsque le barreau à atteint le régime stationnaire. Comme nous le verrons, ces points correspondent aux valeurs du courant $(I_b)_i$ de la figure (3.5). Nous avons constaté qu'au delà d'une valeur V_L de la tension V_b, la linéarité réapparaît et les caractéristiques statiques redeviennent ohmiques. Cette valeur V_L de la tension appliquée dépend des surfaces du semiconducteur (pour le barreau utilisé dans ce cas $V_L \simeq 30$ V).

Nous constatons que la tangente de la courbe (I_b, V_b) à l'origine est la courbe représentant la caractéristique (I_b,V_b) d'un barreau baignant dans l'électrolyte pour une durée d'impulsion $\tau \to 0$, (voir remarque 1 page 23), mais est différente lorsqu'il plonge dans un milieu neutre (voir figure 3.3).

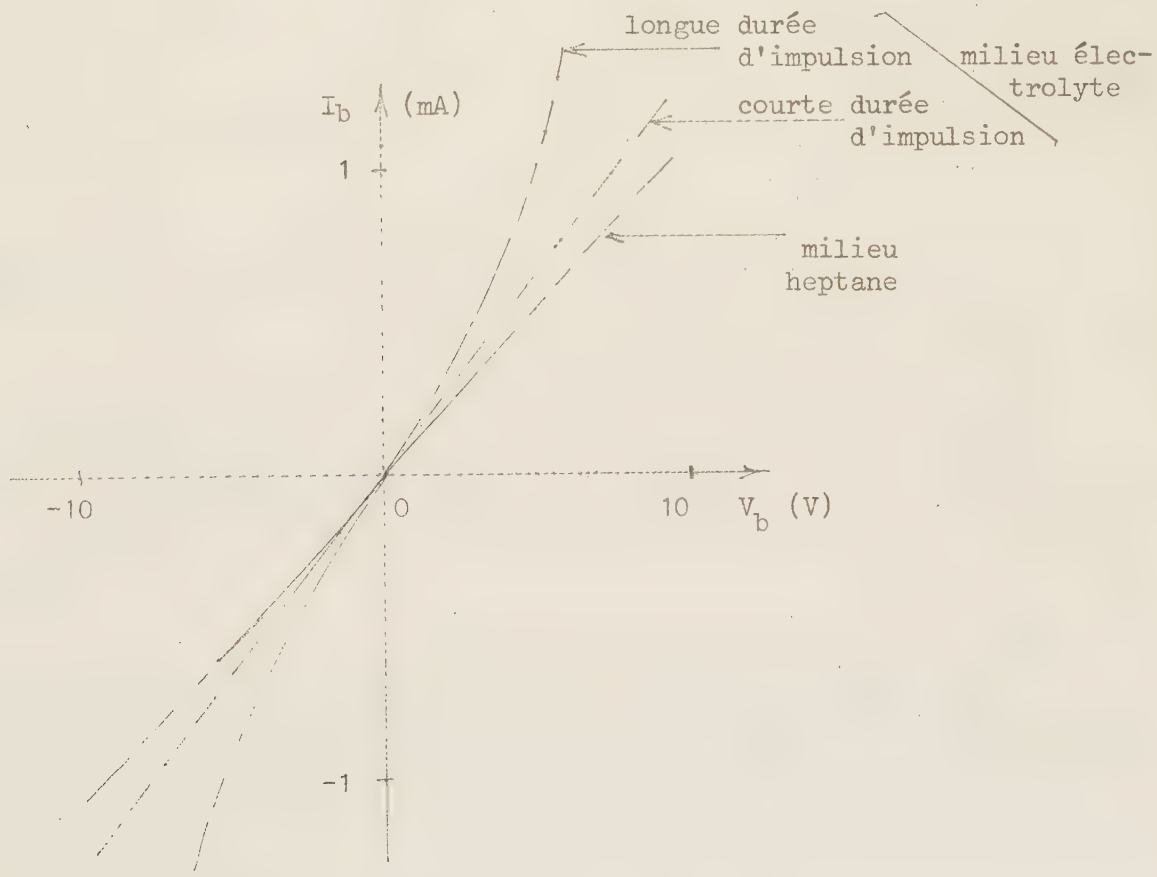


FIGURE 3.3

Grandissement de l'origine des courbes (3.2) (la pente de la caractéristique (I_b,V_b) non linéaire est celle pour une durée d'impulsion très courte).

Pour mesurer à très faible courant la variation de la résistance du semiconducteur R_b lorsqu'il baigne dans un électrolyte, afin de montrer que ce phénomène n'est pas lié à la présence du courant, un générateur d'un faible courant a été utilisé, et une augmentation de la conductivité est remarquée lorsque le semiconducteur baigne dans l'électrolyte. La résistance R_b du semiconducteur est mesurée à l'aide de ce générateur (générateur de tension en série une résistance de 10 MΩ). Donc, un faible courant (de l'ordre de 10 µA) traverse le barreau. Nous avons mesuré directement la tension V_b du barreau à l'aide d'un millivoltmètre (figure 3.4). Pour un barreau, de résistivité (ρ = 56 Ω.cm), à la température ambiante, ayant deux surfaces décapées, et baignant dans un milieu neutre, nous avons : σ_N = 1,78 mho.m^{-1}. Par contre, pour un électrolyte (éthanol), nous avons σ_E = 1,84 mho.m^{-1} (voir tableau 4.1).

Donc, nous constatons que $\sigma_E > \sigma_N$, même pour une faible tension aux bords de l'échantillon. Cela est vrai pour un échantillon dont les surfaces viennent d'être décapées chimiquement et n'ayant jamais été en contact avec l'électrolyte.

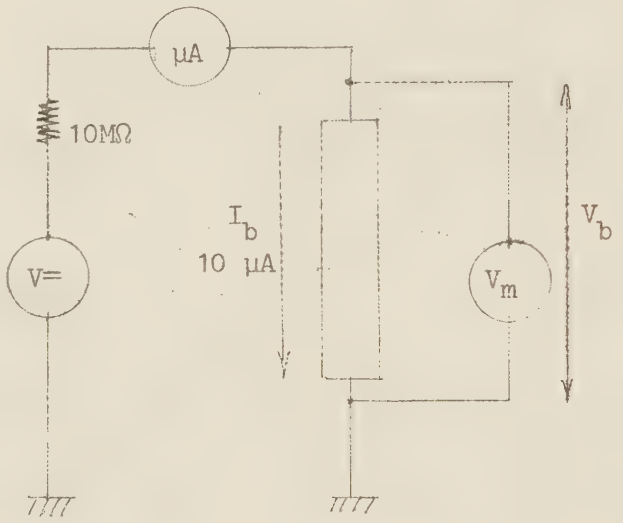


FIGURE 3.4

3.2.2. *Réponse transitoire du courant longitudinal I_b à un échelon de tension*

Pour pouvoir relever l'évolution du courant avec le temps en régime transitoire, nous avons utilisé un oscilloscope à mémoire. La figure (3.5) présente les courbes (I_b,t) après avoir appliqué aux bords d'un échantillon, baignant dans l'éthanol, un échelon de tension V_b longitudinale. Ces courbes ont été relevées pour différentes valeurs de V_b.

Nous constatons que le courant $I_b(t=0)$ est différent pour un milieu neutre I_N et pour un milieu électrolyte I_E. Comme nous le verrons dans l'analyse des résultats (cf. 4.2.2), cette différence $\Delta I_0 = I_E - I_N$ correspond à un transfert de charge entre le semiconducteur et le milieu ambiant qui a été établi avant l'application de la tension échelon. Pour t > 0, le courant augmente non linéairement jusqu'à ce que l'on atteigne le régime stationnaire.

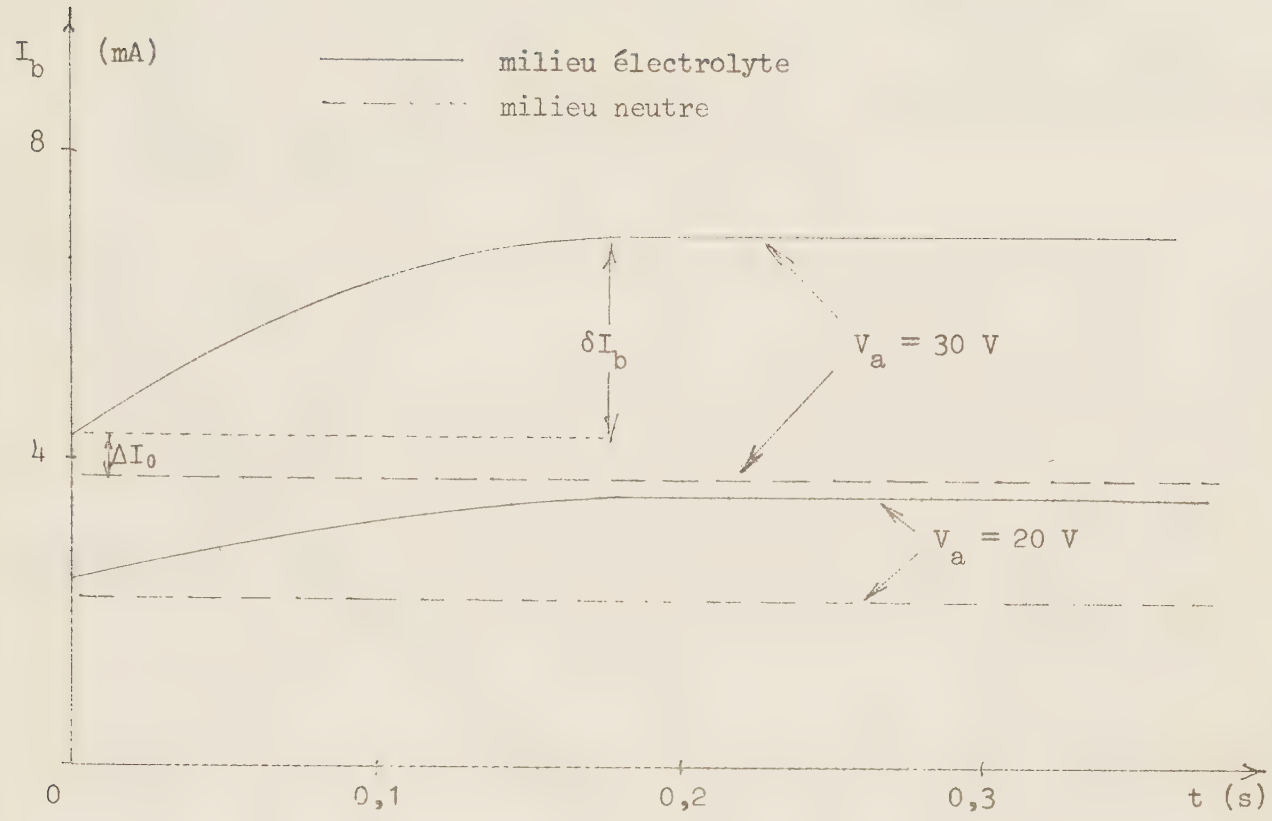


FIGURE 3.5

Oscillogramme de la réponse transitoire du courant longitudinal I_b *après application d'un échelon de tension* V_b *(pour deux valeurs de* V_b = 30, 20 V*).*

Notons que les valeurs de I_b pour un temps long ($t > 10$ ms) correspondent à celles des ordonnées (I_b, V_b) de la figure 3.2 . Nous constatons également que le courant I_b lorsque l'échantillon plonge dans un milieu neutre est constant avec le temps (ce qui est évident car les courbes (I_b, V_v) sont linéaires).

REMARQUE

1) Nous avons relevé les courbes (I_b, V_b) de l'échantillon pour différentes durées d'impulsions τ. Signalons que τ varie d'une façon à éviter tout échauffement. La période de récurrence T_r étant constante et pour un temps entre deux impulsions $(t = T_r - \tau)$ qui est plus grand que le temps d'établissement de l'équilibre t_e (cf. 3.2.3) dans le barreau (figure 3.6), nous constatons que la caractéristique statique (I_b, V_b) de l'échantillon baignant dans un électrolyte, (qui est linéaire pour une durée d'impulsion $\tau \to 0 (\simeq 50\ \mu s)$), est la pente à l'origine des courbes (I_b, V_b) pour une longue durée (voir figure 3.3).

Courbes élevées quand le barreau est dans un milieu neutre et dans l'éthanol respectivement pour différentes durées d'impulsion.

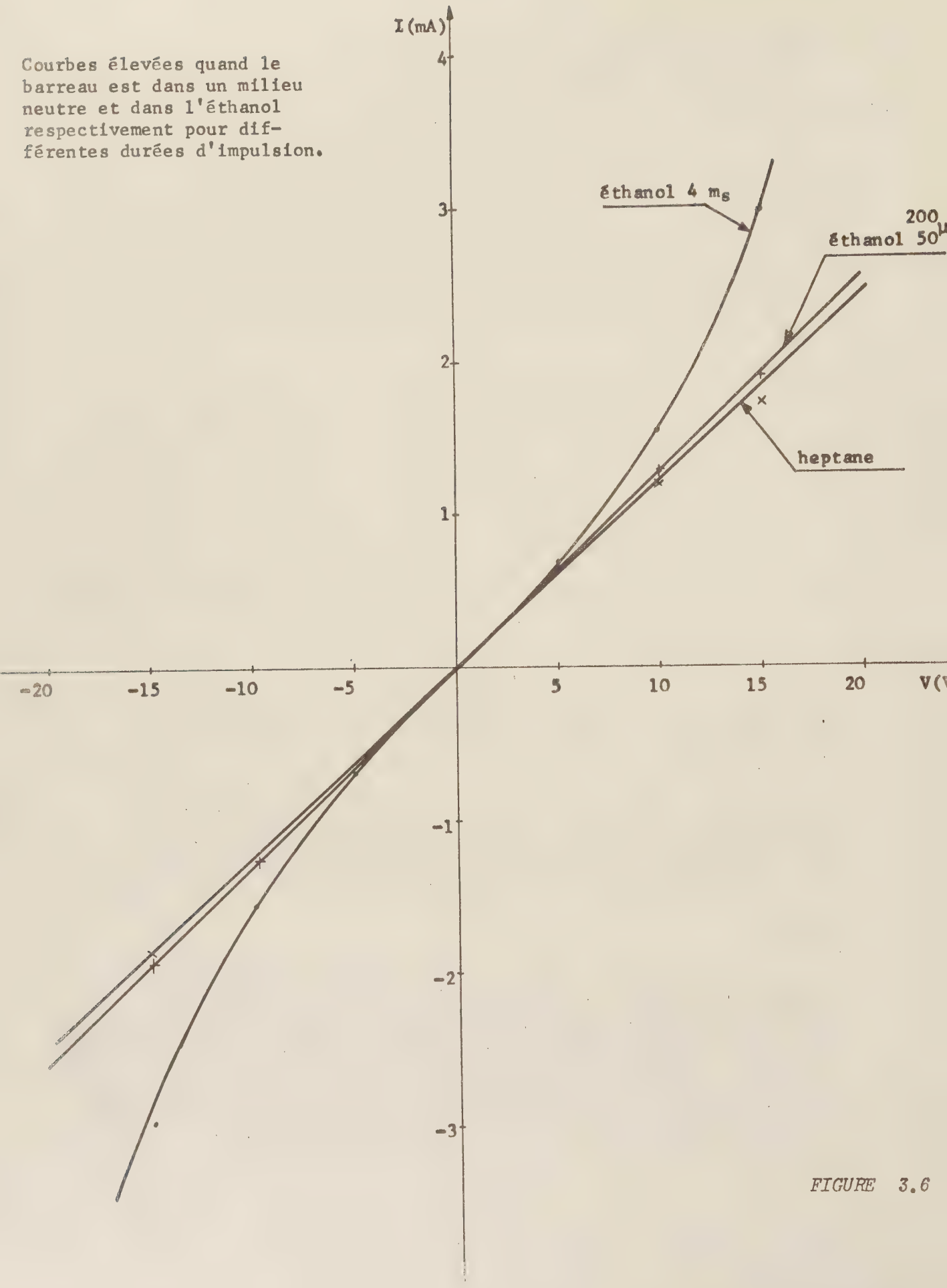


FIGURE 3.6

2) Comme nous l'avons déjà cité, pour t = 0, nous avons $I_E \neq I_N$. Donc, pour un semiconducteur dont les surfaces venant d'être décapées chimiquement et n'ayant jamais été en contact avec l'électrolyte, nous avons une conductivité $\sigma_E(t=0) > \sigma_N(t=0)$, (cf. 4.2.2). Par contre, on a remarqué expérimentalement que le changement de la conductivité du barreau pour (t = 0) varie avec la durée de séjour de celui-ci dans l'électrolyte.

3.2.3 Réponse transitoire du courant à un train d'impulsions rectangulaires de V_b

Nous mettrons en évidence le rôle de la fréquence de récurrence d'une source d'impulsions rectangulaires. Nous avons constaté que la réponse transitoire, dont le temps de monté est t_m, dépend considérablement de la fréquence de récurrence des impulsions, f_r (fig.3.7 p.26). Il est long pour des basses fréquences $\simeq$ 10 Hz, par contre, il est court pour des fréquences plus élevées. On constate donc qu'à la fin de chaque impulsion, il faut un certain temps, t_e, pour le rétablissement de l'équilibre du semiconducteur. Si le temps entre deux impulsions $t = T_r - \tau$, (où τ est la durée de l'impulsion), est inférieur à t_e, la réponse transitoire sera modifiée.

Pour confirmer cette constation, nous avons réalisé le montage de la figure (3.8) page 26 .

Après avoir appliqué une tension V, nous avons regardé la réponse transitoire du courant longitudinal I_b du barreau lorsqu'il baigne dans un milieu électrolyte, entre l'ouverture et la fermeture de l'interrupteur K (figure 3.9 page 26), pendant un temps t_{0f}. Quand le circuit est fermé, i lne passe aucun courant dans le barreau qui est court-circuité.

Nous constatons que le temps de montée, t_m, est beaucoup plus rapide lorsque t_{0f} est court. Donc nous pouvons réaliser une source d'impulsions dites "manuelles" dont la fréquence est pratiquement nulle pour éliminer l'influence de la fréquence f_r.

3.2.4. Modulation en impulsions rectangulaires du courant I_b *autour d'un point de repos* I_0

La réponse transitoire à une impulsion est représentée sur la figure (3.7). On constate que le retour du courant au point I = 0, temps de descente t_d, est instantané. On peut donc dire que le temps de montée t_m n'est pas dû au temps de relaxation des ions en surface (l·t·m) , qui est très faible devant t_m ($\simeq 10^{-12}$s).

FIGURE 3.7

Oscillogramme de la réponse transitoire du courant à un train d'impulsions rectangulaires de V_b, pour différentes fréquences d'impulsion.

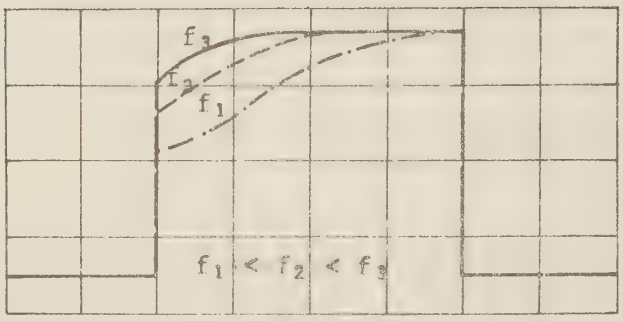


FIGURE 3.8

Réalisation des impulsions manuelles avec une fréquence d'impulsion nulle.

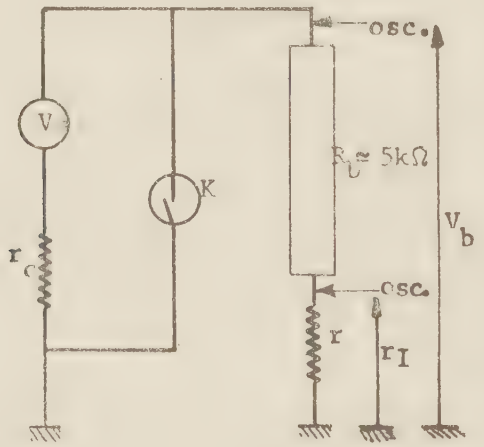
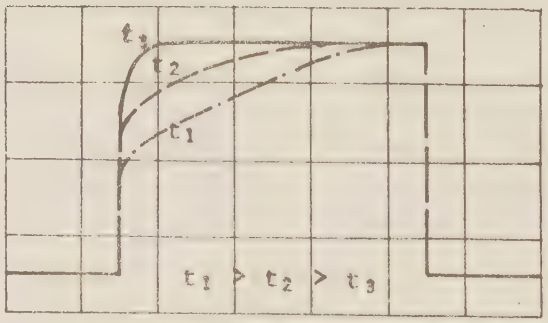


FIGURE 3.9

Allure du courant I_b du barreau pour différents temps t (le temps entre fermeture et ouverture de l'interrupteur).



Dans ce cas, avant d'appliquer la tension ΔV_0 nous supposons avoir une densité des porteurs n_0. Lorsque le semiconducteur est soumis à la tension ΔV_0 et après un certain temps t_m, (à partir duquel le régime stationnaire est établi), nous avons un excès des porteurs δn. A la fin de l'impulsion, le courant s'annule instantanément. Les porteurs créés ou existants en surface, aussi bien que les porteurs dans le volume du semiconducteur ne peuvent plus se déplacer en l'absence du champs E_x. Après annulation de ce dernier, les porteurs δn vont disparaître au bout d'un certain temps $t_d = t_m$ a priori.

Pour connaître l'évolution de disparition des porteurs créés, il est indispensable de faire une mesure de la résistance R_b du semiconducteur sans revenir à un courant I nul à la fin de l'impulsion. Nous avons donc réalisé le montage de la figure (3.10). Nous disposons de deux alimentations en série avec le barreau du semiconducteur. Nous pouvons court-circuiter ΔV en série avec la résistance r_c à l'aide d'un interrupteur K. Ainsi le semiconducteur est soumis à la tension V_0 seulement. Cela nous permet d'observer à l'oscilloscope, l'évolution avec le temps du courant, pour une impulsion fournie par ΔV appliquée autour d'un point I_0 (figure 3.11).

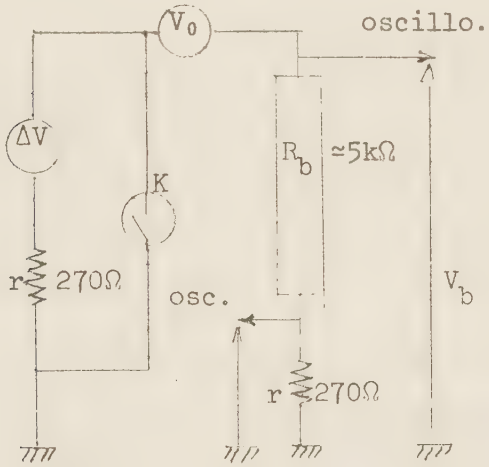


FIGURE 3.10

Montage réalisé pour étudier la modulation en impulsions rectangulaires du courant I_b autour d'un point de repos I_0.

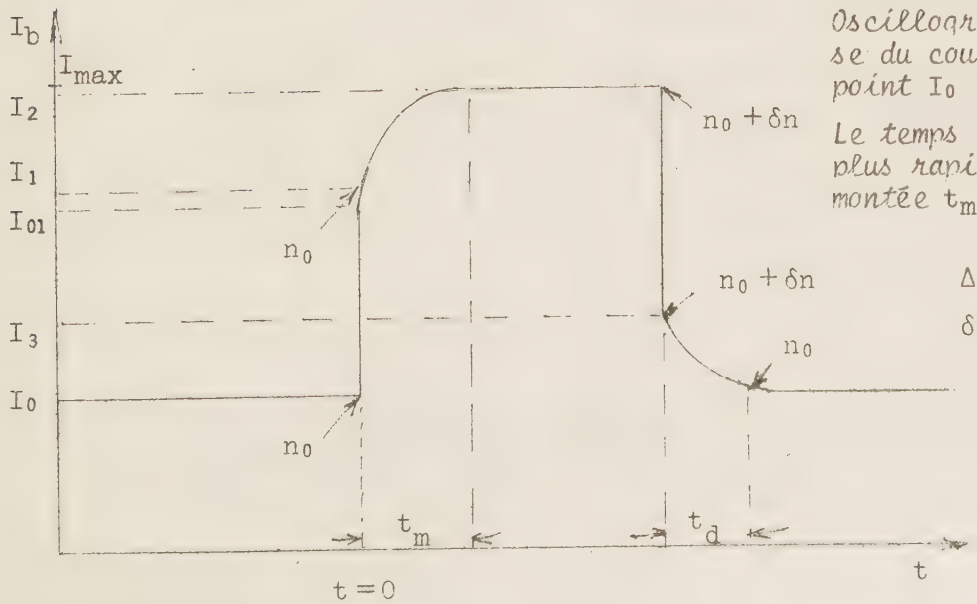


FIGURE 3.11

Oscillogramme de la réponse du courant I_b autour du point I_0

Le temps de descente t_d est plus rapide que le temps de montée t_m.

$$\Delta I_0 = I_1 - I_{01}$$

$$\delta I_b = I_2 - I_1$$

$$\Delta I = \Delta I_0 + \delta I_b$$

Avant l'instant $t = 0$, nous supposons que la concentration des porteurs est n_0*, la tension appliquée est V_0 et nous obtenons un courant I_0 tel que :

$$I_0 = q(\mu_n + \mu_p)n_i E_0 \simeq n_0 E_0 . \qquad (3.7)$$

A l'instant $t = 0$, la tension appliquée devient $(V_0 + \Delta V)$, mais la concentration des porteurs reste toujours n_0. Nous avons un courant $I_1 \simeq n_0(E_0 + \Delta E)$. Après un temps t_m à partir de $t = 0$, la concentration des porteurs devient $n_0 + \delta n$. Les porteurs en excès δn participeront à la conduction électrique du semiconducteur et en régime stationnaire, le courant atteint une valeur $I_2 \simeq (n_0 + \delta n)(E_0 + \Delta E)$.

A l'instant t_1, on court-circuite l'alimentation ΔV, la tension appliquée sera donc V_0. La concentration des porteurs est $(n_0 + \delta n)$. Les porteurs en excès δn vont disparaître pendant un temps t_d, le courant reprend la valeur I_0.

On a constaté que t_m est plus long que t_d, et que le temps t_m décroit lorsque la tension ΔV augmente.

3.3. RÔLE DE DIVERS PARAMETRES DU SEMICONDUCTEUR

Après avoir présenté le phénomène observé dans son ensemble, nous allons montrer le rôle de divers paramètres du semiconducteur tels que : la durée de vie des porteurs, la densité des porteurs en surface en présence d'un champ magnétique $\vec{B}y$ croisé avec le champ électrique $\vec{E}x$, le dopage, etc. Cela nous permet d'apporter de nouvelles informations pour l'analyse physique du phénomène.

3.3.1. Influence de l'électrolyte sur la durée de vie des porteurs

Pour étudier l'influence de l'électrolyte, en contact avec le semiconducteur, sur la durée de vie des porteurs, nous avons mesuré cette durée dite "effective" en utilisant le phénomène de la décroissance de photoconductivité (figure 3.12).

Nous réalisons par des impulsions lumineuses, fournies par stroboscope, une excitation uniforme créant un excès des porteurs sur l'une des deux surfaces S_1, S_2. Ces porteurs se recombinent après un certain temps τ_{eff}, dit durée de vie effective des porteurs. La figure 3.13) présente le schéma électrique réalisé.

~ ~

*n_0 représente la concentration des porteurs en volume et en surface du semiconducteur plus celle des porteurs créés par l'électrolyte lors de l'adsorption initiale (cf. p. 22).

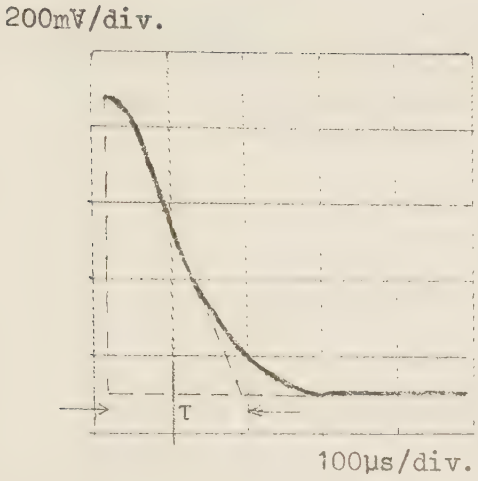


FIGURE 3.12
Oscillogramme obtenu lors de de la décroissance de photoconductivité après une impulsion lumineuse.

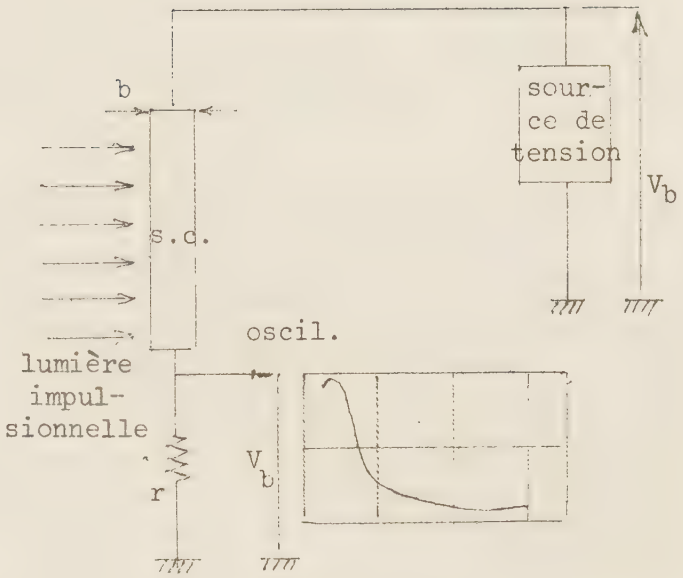


FIGURE 3.13

Nous avons remarqué que lorsque le barreau semiconducteur baigne dans un milieu électrolyte, la durée de vie effective des porteurs diminue. Les résultats obtenus (tableau 3.1) seront interprétés par la suite.

Remarquons que des échantillons, ayant des résistivités proches, réagissent différemment vis à vis du phénomène de décroissance de la photoconductivité :

Résistivité du Semiconducteur	Durée de vie $\tau_{eff}(\mu s)$	
	Heptane	Ethanol
55 Ω.cm	200	140
60 Ω.cm	150	90

TABLEAU 3.1 - Valeurs de τ_{eff} pour deux barreaux plongeant dans deux milieux différents.

Cela montre que les surfaces de ces deux échantillons ne sont pas identiques. Indiquons que la durée de vie effective des porteurs est différente pour les deux échantillons qui ont subi un traitement chimique identique. On constate, par ailleurs, que cette durée a été diminuée lorsque le semiconducteur est dans l'éthanol.

3.3.2. Résistivité du barreau - influence du dopage

On détermine l'influence du dopage sur l'effet de l'électrolyte sur la surface du semiconducteur. Nous réalisons le montage de la figure (3.1). Nous utilisons des barreaux de Germanium du type n, (le type du semiconducteur a été déterminé en utilisant la technique du point chaud), ayant des résistivités différentes (le premier barreau a une résistivité de 21 Ω.cm, celle du deuxième barreau vaut 5 Ω.cm). Nous avons relevé, pour ces deux barreaux, les caractéristiques statiques (I_b,V_b) lorsqu'ils plongent dans un milieu neutre et électrolyte respectivement. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure (3.14) page 31.

Nous avons constaté que l'effet de l'électrolyte est d'autant moins sensible sur la conductance totale du barreau, que ce dernier est plus dopé, (c'est pourquoi nous travaillons sur des semiconducteurs quasi-intrinsèques). Remarquons que la variation de la conductance ΔG, ($\Delta G = G_E - G_N$)* à la même valeur que celle pour des échantillons intrinsèques, mais le rapport $\Delta G/G_N$ est d'autant plus petit que la conductance du barreau est plus élevée.

3.3.3. Rôle du traitement de surface

Nous avons respectivement détérioré les grandes surfaces S_1, S_2 du semiconducteur pour étudier l'influence de la détérioration sur le phénomène observé. Cette détérioration a été faite à l'aide des papiers de toile émeri de 500 µm. Le semiconducteur avait une résistivité de 60 Ω.cm à la température ambiante (20°C). Les caractéristiques statiques (I_b,V_b) du semiconducteur avant et après la détérioration sont présentées dans la figure (3.15) page 31.

D'après ces courbes, nous observons que la dislocation des surfaces du semiconducteur diminue l'influence de l'électrolyte sur celles-ci. A titre d'exemple et pour $V_b = 20$ V, nous trouvons les résultats suivants :

a) pour deux surfaces décapées, nous avons un rapport $\frac{G_E - G_N}{G_N} = 40\%$;

~ ~

*G_N, G_E : conductances du barreau semiconducteur lorsqu'il plonge dans un milieu neutre, électrolyte respectivement.

FIGURE 3.14 - *Influence du dopage*

Caractéristiques (I_b,V_b) *des semi-conducteurs dopés.*

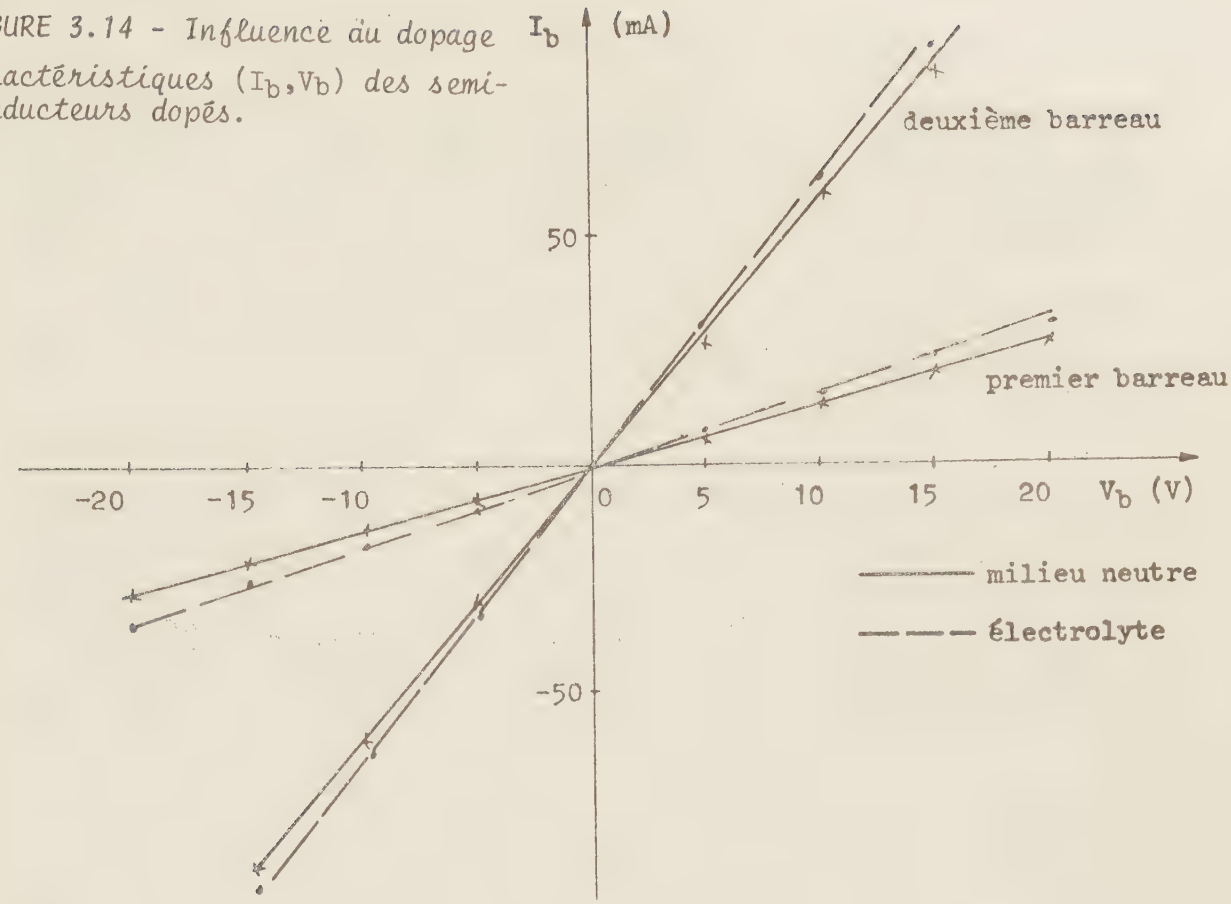
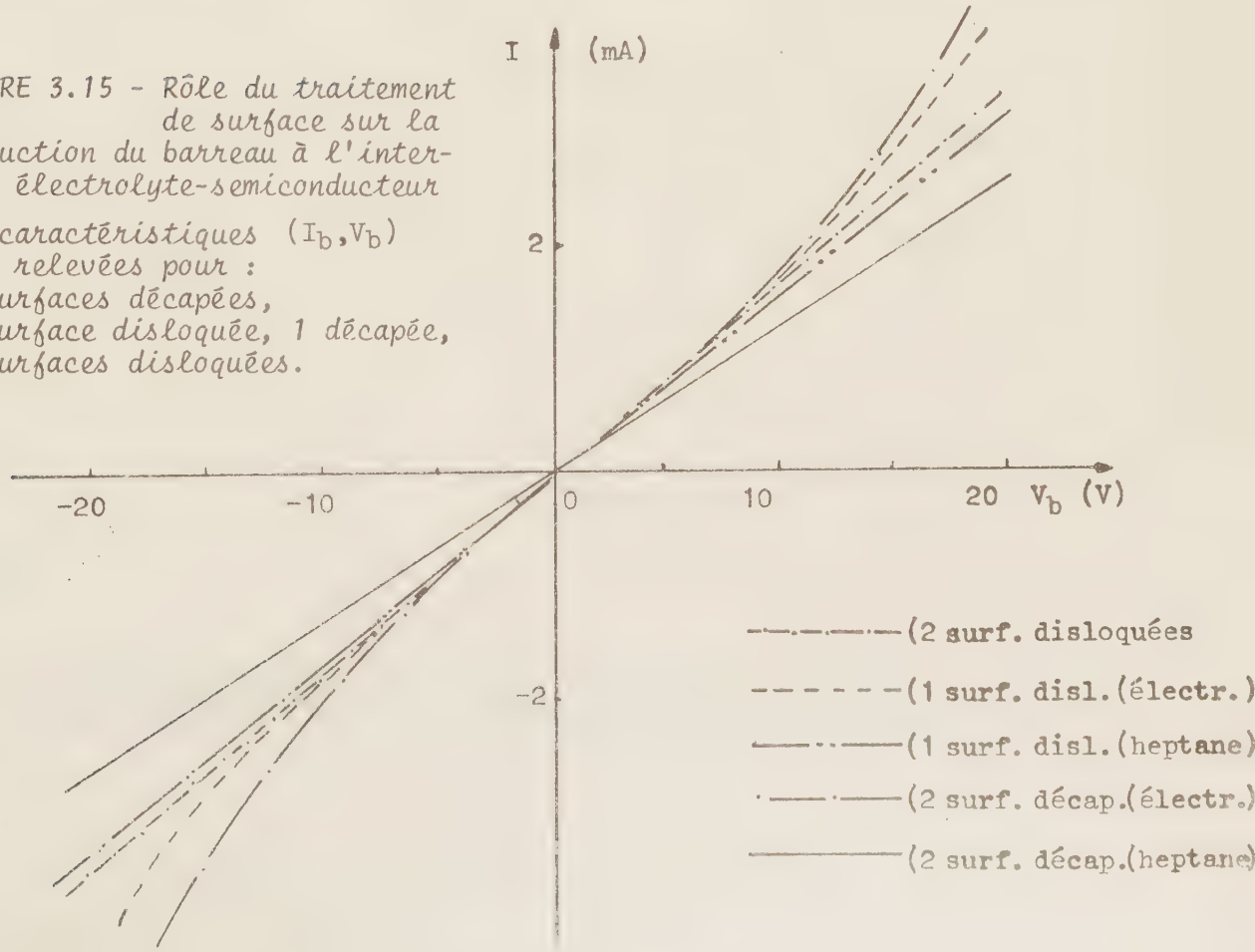


FIGURE 3.15 - *Rôle du traitement de surface sur la conduction du barreau à l'interface électrolyte-semiconducteur*

Les caractéristiques (I_b,V_b) *sont relevées pour :*
.2 surfaces décapées,
.1 surface disloquée, 1 décapée,
.2 surfaces disloquées.



b) pour une surface détériorée, nous avons : $\frac{G_E - G_N}{G_N} = 9\%$;

c) pour deux surfaces détériorées, nous avons finalement $\frac{G_E - G_N}{G_N}$ négligeable (avec G_E, G_N : conductance du semiconducteur plongeant dans un électrolyte et un milieu neutre respectivement).

Nous constatons donc que l'effet de l'électrolyte sur les surfaces du semiconducteur est d'autant plus remarquable que ces surfaces sont mieux décapées.

3.3.4. Influence de la température

Nous allons étudier, dans ce paragraphe, l'influence de la température sur l'effet de l'électrolyte en surface du semiconducteur. D'abord, nous étudierons l'ionisation de l'électrolyte en fonction de la température, ensuite nous aborderons l'influence de la température sur la conductance intrinsèque du semiconducteur baignant dans un milieu neutre, et enfin lorsqu'il baigne dans un électrolyte.

a) Ionisation de l'électrolyte en fonction de la température

Pour voir l'ordre de grandeur du courant dû à l'électrolyte seul et sa variation avec la température et le champ électrique, nous avons réalisé le montage de la figure (3.16).

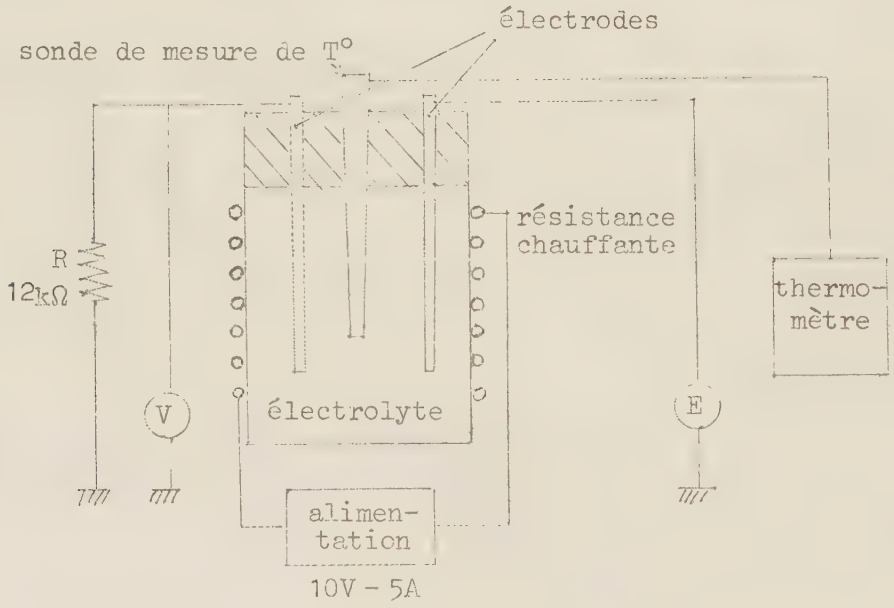


FIGURE 3.16 - Représentation schématique du montage réalisé pour étudier l'influence de la température sur l'excès du courant δI.

Deux électrodes de cuivre baignant dans l'éthanol sont connectées à une source de tension en série avec une résistance de 12 kΩ pour mesurer le courant. Le bain est soumis à un échauffement extérieur. Les courbes $(\text{courant - temp.})_{V=Cte}$ sont présentées dans la figure (3.17.a) page 34. Elles sont non linéaires. Les températures du bain ont été mesurées lorsque celui-ci a atteint l'équilibre thermique. Les courbes $(\text{courant-tension})_{t°=Cte}$ de la figure (3.17.b) page 34 ont été relevées à partir de celles de la figure (2.17.a). Notons que ces courbes sont linéaires.

b) Conductance intrinsèque en fonction de la température pour un semiconducteur baignant dans un milieu neutre

Pour tenir compte de l'influence de la température sur la conductance du semiconducteur, nous avons réalisé le montage de la figure (3.1). Le bain est soumis à un échauffement extérieur. Le barreau semiconducteur utilisé est intrinsèque ayant une résistivité de 56 Ω.cm, des dimensions (17 × 2 × 1 mm) et deux surfaces décapées. Il plonge dans l'heptane. La figure (3.18.a) page 35 montre les courbes $(I_b, t°)_{Vb=Cte}$. Ces courbes sont en accord avec la théorie* [26][27]. elles présentent en effet la création des porteurs thermiques intrinsèques dans le volume du semiconducteur.

~ ~

*Nous savons que la densité intrinsèque des porteurs est donnée par la relation :

$$n_i = \sqrt{N_c N_v}\, \exp \frac{-U}{2KT} , \qquad (3.1)$$

où N_c, N_v sont respectivement les nombres de places offertes dans la bande de conduction et la bande de valence.

U : largeur de la bande interdite (pour le Germanium U = 0,67 eV à T = 300 K).

De la relation (3.1) on obtient :

$$\Delta n_i = \frac{U}{2KT^2} \sqrt{N_c N_v}\; e^{\frac{-U}{2KT}} \Delta T , \qquad (3.2)$$

d'où

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} = \frac{U}{2KT} \frac{\Delta T}{T} . \qquad (3.3)$$

Donc, pour le Germanium et à T = 300 K, nous avons pour $\Delta T = 1$ K :

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} = 5\%/°C .$$

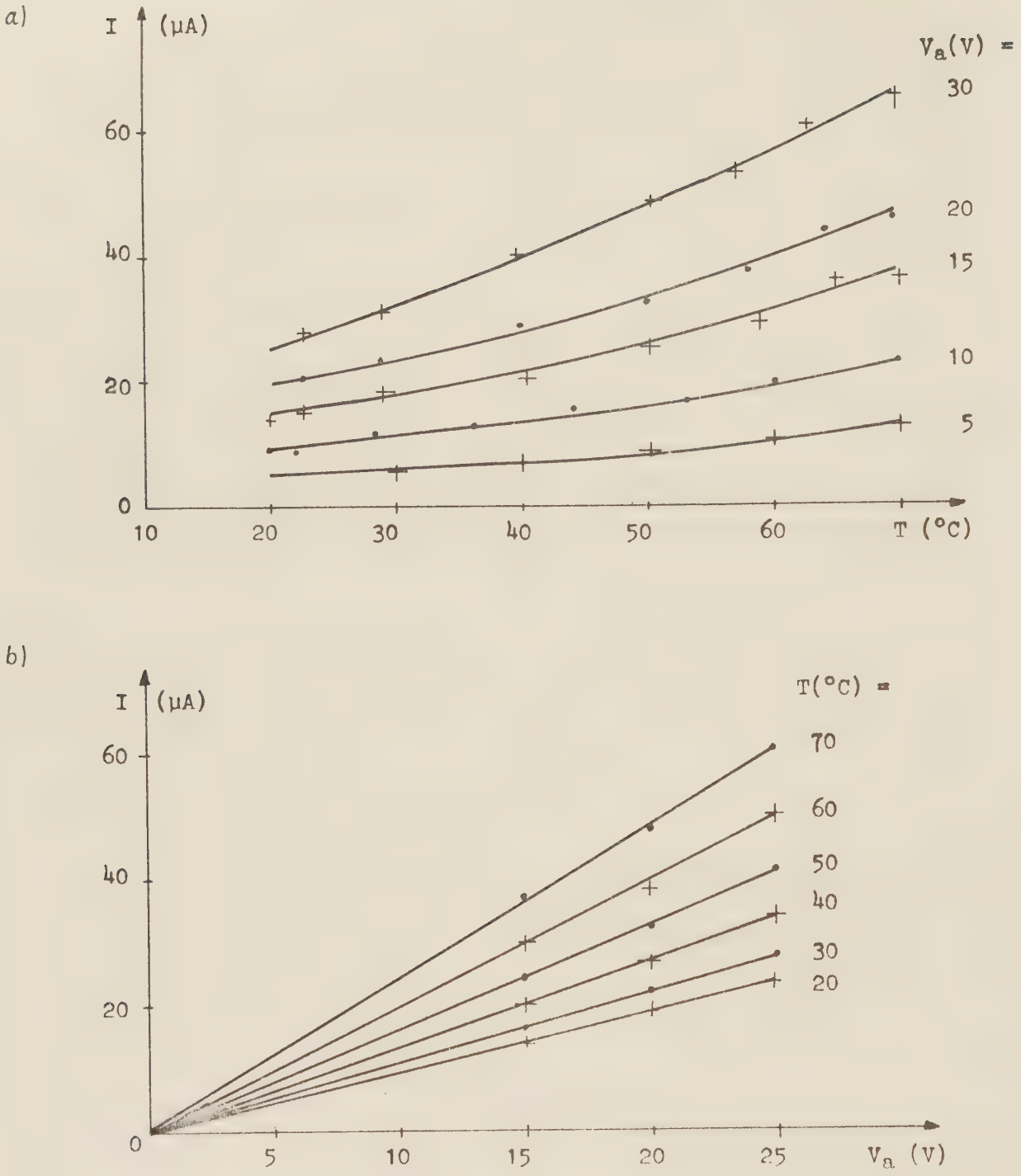


FIGURE 3.17 - Courbes présentant la conduction de l'électrolyte pour différentes températures.

a) Variation du courant électrolytique avec la température pour différentes valeurs de la tension appliquée.

b) Variation du courant électrolytique avec la tension appliquée pour différentes températures.

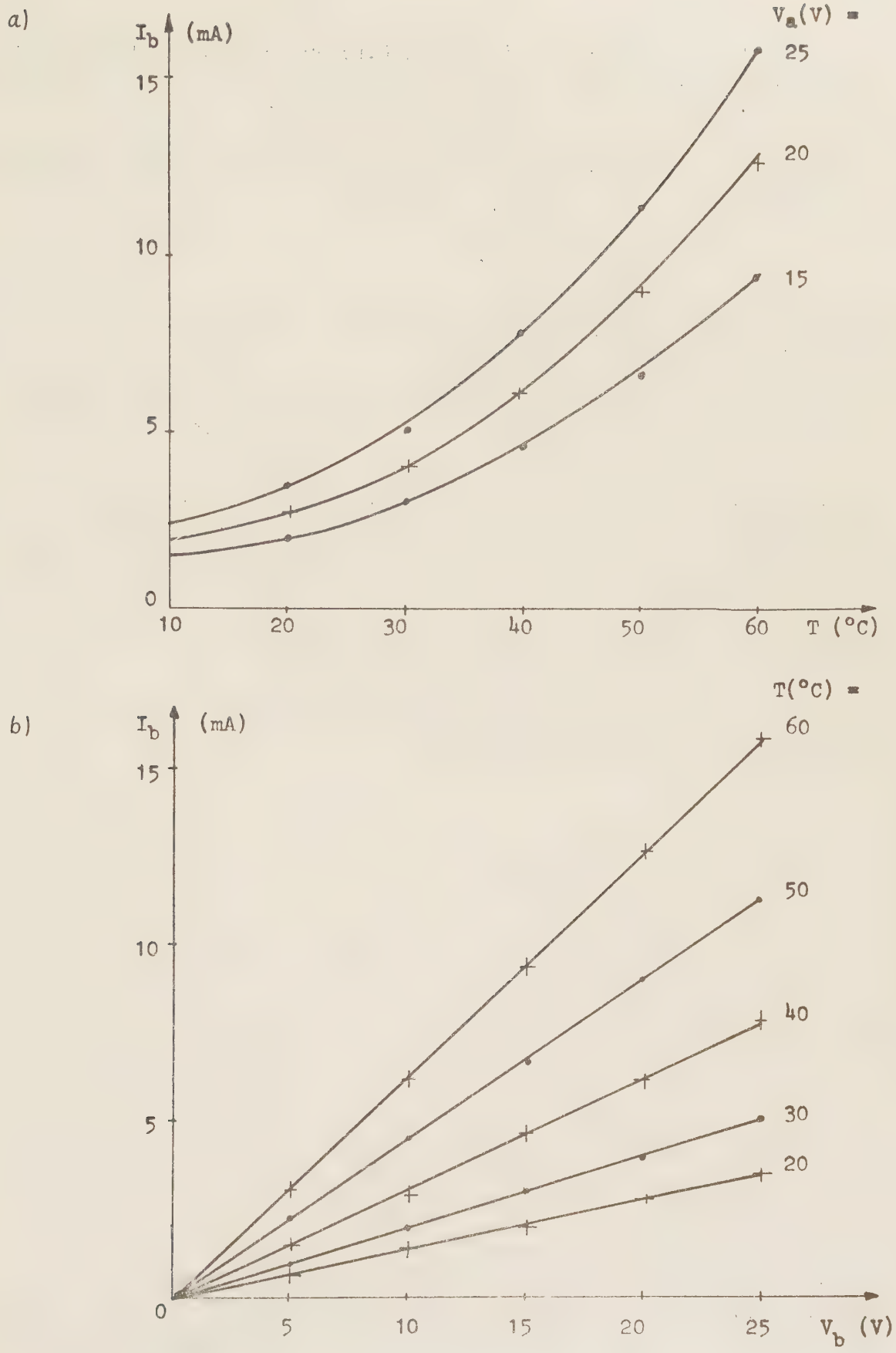


FIGURE 3.18 - Caractéristiques (I_b,V_b) présentant la création des porteurs thermiques intrinsèques dans le volume du semiconducteur.

a) Variation de I_b avec la

b) Variation de I_b avec la tension

Les courbes de la figure (3.18.b) qui présentent les caractéristiques $(I_b,V_b)_{t°=Cte}$ de l'échantillon sont relevées à partir des courbes (3.18.A). Notons qu'elles sont linéaires.

REMARQUE : Nous avons trouvé expérimentalement, que pour une température $T_1 = 323$ K, une densité $n_i = 5 \cdot 10^{19}$ m^{-3}, et pour $T_2 = 333$ K, nous avons $n_i = 7 \cdot 10^{19} m^{-3}$.

Donc $\frac{\Delta n_i}{n_i} \simeq 4\%/°C.$

c) Variation de l'excès du courant, δI, dû à l'effet de l'électrolyte en surface, avec la température

L'expérience précédente (b) a été réalisée quand le semiconducteur baigne dans un électrolyte (éthanol). Les courbes $(I_b,t°)_{Vb=Cte}$ et $(I_b,V_b)_{t°=Cte}$ sont présentées dans la figure (3.19.a-b) page 37.

Nous pouvons calculer l'excès du courant δI, (= $I_{bE} - I_{bN}$ c'est-à-dire la différence entre le courant du barreau plongeant dans l'électrolyte et celui plongeant dans un milieu neutre), dû à l'influence de l'électrolyte sur la surface du semiconducteur à partir des courbes (3.18, 3.19). En effet, pour une température constante (20°C) nous avons (figure 3.20) la variation de cet excès avec la tension appliquée, par contre pour une tension constante, nous avons (figure 3.21 page 39) la variation de δI avec la température.

Nous constatons que l'excès du courant δI diminue quand la température augmente pour une tension constante,et il augmente avec la tension pour une température constante.

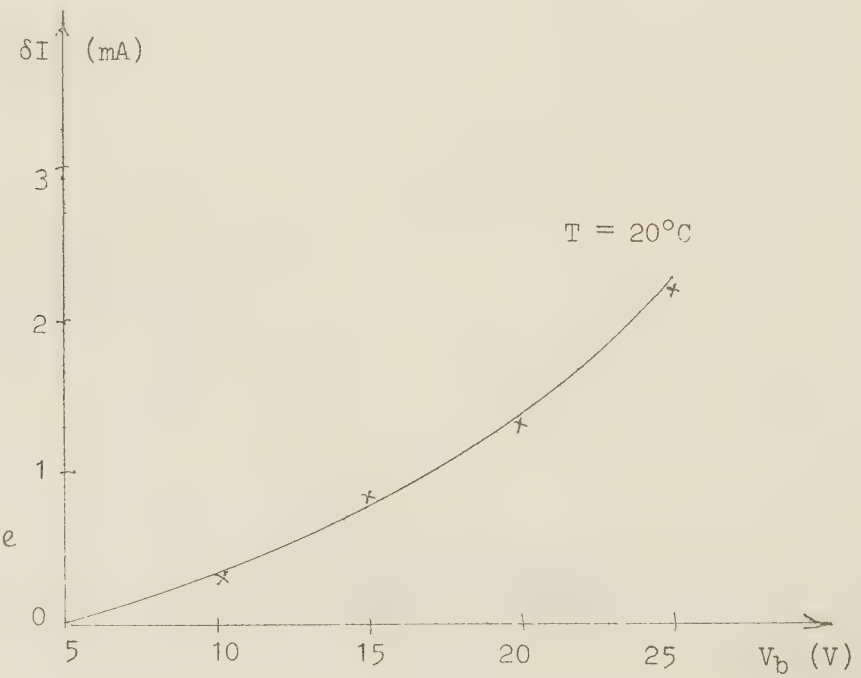
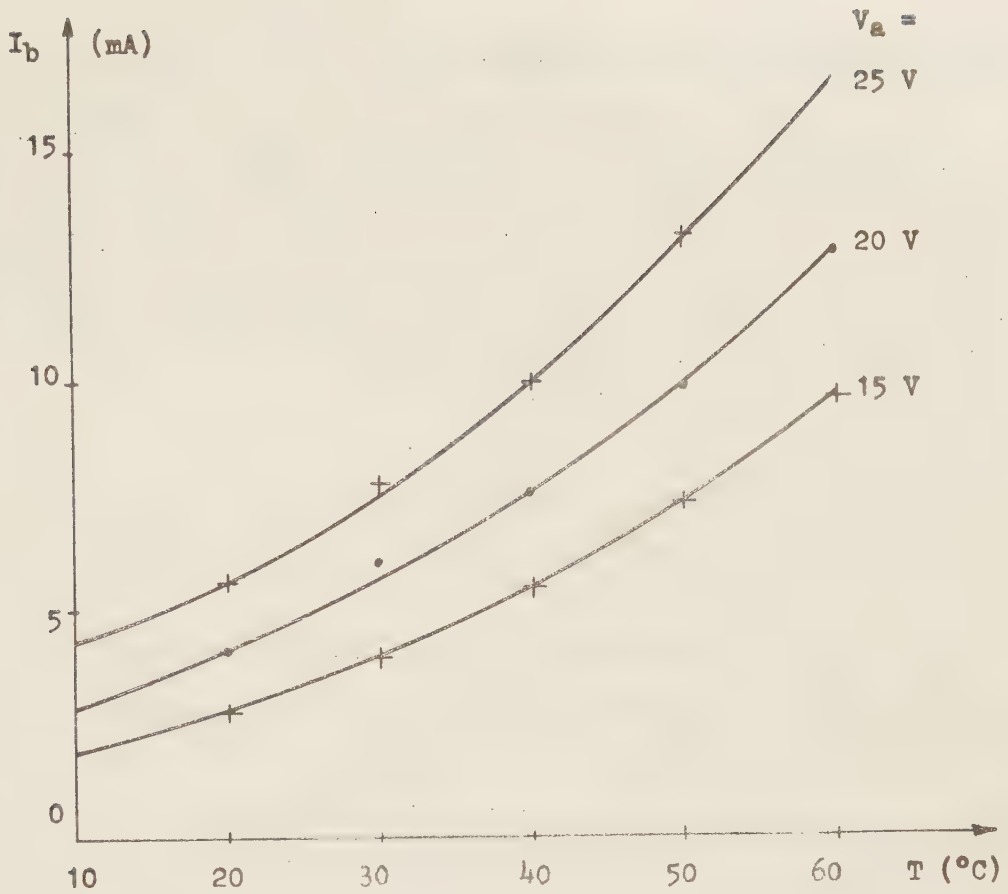


FIGURE 3.20 - Variation de l'excès du courant δI avec la tension V_b pour une température constante.

a)



b)

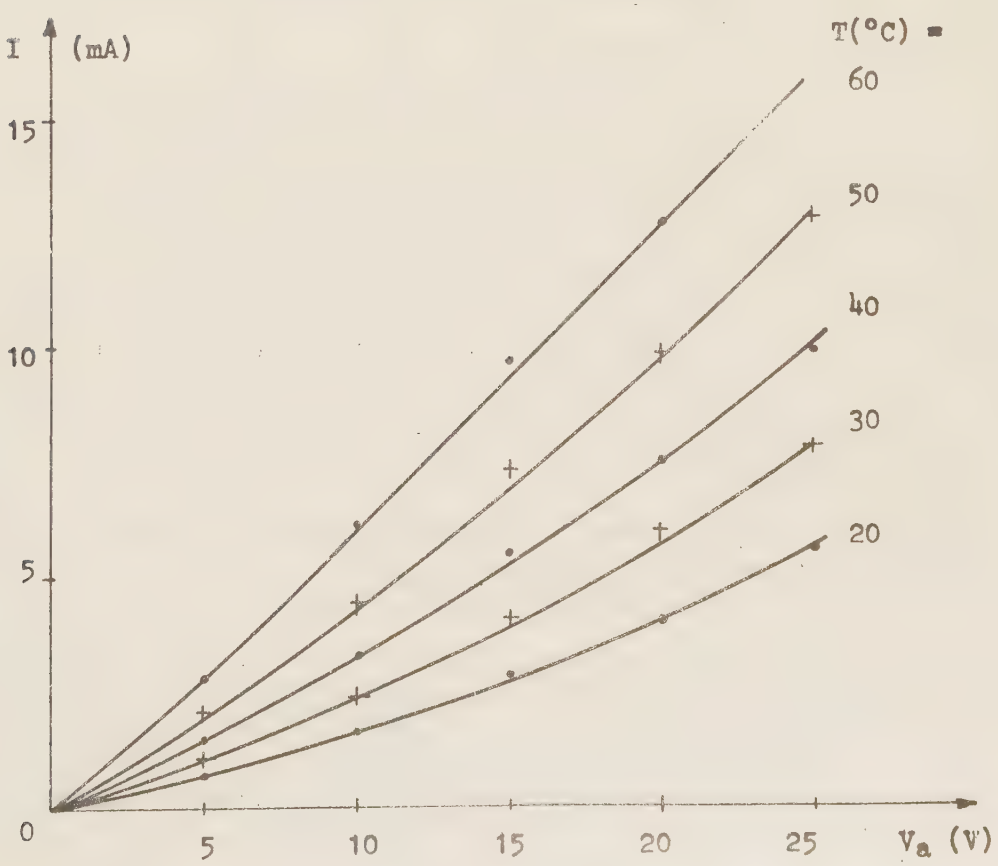


FIGURE 3.19 - Conduction du semiconducteur lorsqu'il plonge dans l'éthanol,
a) pour différentes températures et V_a = cte,
b) pour différentes valeurs de V_a et $t°$ = cte.

3.3.5. Concentration de l'électrolyte

Nous avons déjà présenté l'évolution du courant I_b traversant le semiconducteur après application d'une tension échelon (figure 3.4). Nous étudierons maintenant la variation de l'excès du courant δI avec la concentration de l'électrolyte. Nous réalisons plusieurs bains de la pyridine ($K = 1,7 \cdot 10^{-9}$), de concentration différentes. La figure (3.22) page 39, présente les oscillogrammes obtenues pour chaque bain. Le tableau (3.2) donne la valeur de δI pour différentes concentrations. Ces valeurs ont été obtenues de la figure (3.22) en considérant le maximum de chaque oscillogramme.

Concentration de la pyridine	δI (mA)
pyridine 0% (eau distillée)	1,32
pyridine 20%	1,38
pyridine 33%	1,71
pyridine 50%	1,8
pyridine pure	1,86

TABLEAU 3.2. Variation de l'excès du courant δI avec la concentration de l'électrolyte.

Nous constatons que l'excès du courant δI est d'autant plus important que la concentration de l'électrolyte est plus grande.

A titre d'exemple, nous avons obtenu une valeur de $\delta I = 1,86$ mA pour la pyridine pure, par contre δI vaut 1,38 pour une concentration de 20%.

FIGURE 3.21 - *Variation de l'excès du courant δI avec la température.*

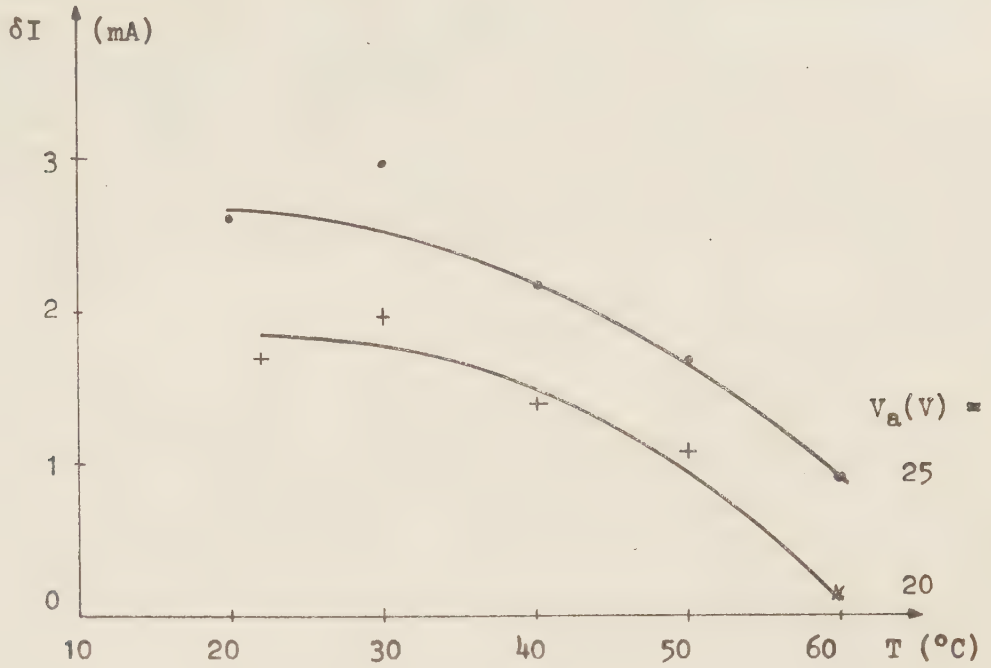
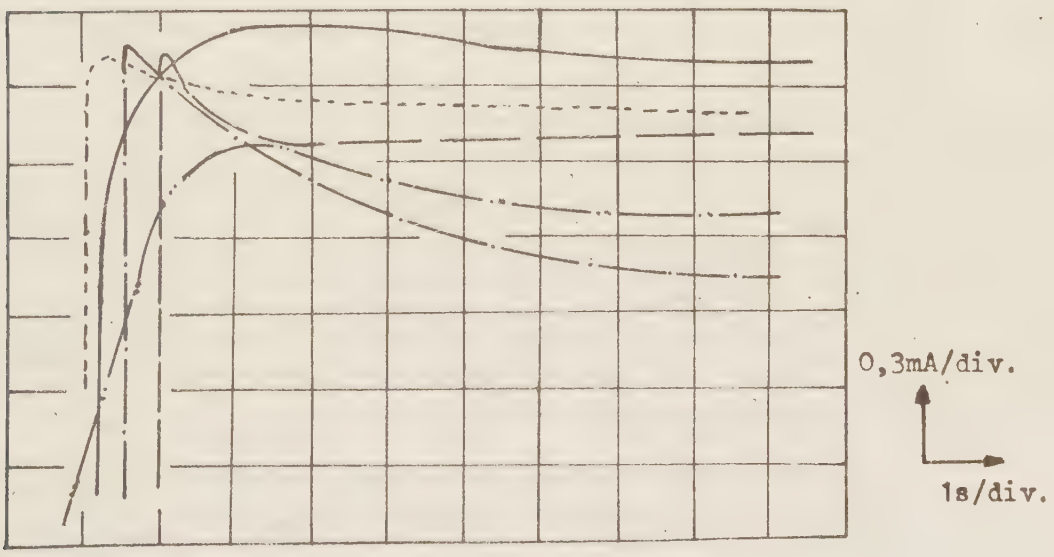


FIGURE 3.22 - *Oscillogrammes de la réponse du courant longitudinal du barreau I_b, après avoir appliqué une tension V_b pour différentes concentrations de l'électrolyte (dilatation progressive de la pyridine dans l'eau distillée).*



H_2O
P 20 %
P 33 %
P 50 %
P pure

REMARQUE : Effet de polarisation.

Pour certains bains d'électrolyte (eau distillée, pyridine, etc...), nous avons remarqué qu'à la fin de l'impulsion, le courant ne s'annule pas instantanément (figure 3.23). Le semiconducteur reste polarisé pendant un temps t_0 avant de revenir à l'équilibre. Cet effet est d'autant plus remarquable que la tension appliquée du semiconducteur V_b est grande. Cela s'explique aisément si l'on se réfère à la figure (3.2). La conductance dynamique $\breve{G}$ du semiconducteur pour $V_b \neq 0$ est plus grande que celle pour $V_b = 0$

FIGURE 3.23

Effet de polarisation traduit par le retour du courant longitudinal du barreau au point $I = 0$ *à la fin de l'impulsion.*

3.3.6. Effets d'enrichissement et d'appauvrissement des porteurs en surface produits par deux champs électrique et magnétique croisés

Nous montrerons le rôle de la concentration des porteurs en surface du semiconducteur sur l'excès du courant provoqué par l'interaction semiconducteur-électrolyte. Pour ce faire, considérons un semiconducteur quasi-intrinsèque, ayant une forme parallélépipédique, placé dans un champ magnétique $\vec{B}y$ perpendiculaire au champ électrique $\vec{E}x$ (voir figure 3.1). Les porteurs (électrons-trous) sont déviés vers l'une des deux surfaces (S_1,S_2) parallèles au plan xOy sous l'effet de la force de LORENTZ ; il existe donc un gradient de concentration selon $\overrightarrow{Oz}$ (figure 3.24 page 41). Cet effet dit de magnétoconcentration a été étudié au Laboratoire [42]. Nous cnnstatons qu'une surface a été enrichie en porteurs tandis que l'autre en est appauvrie.

Plongeant le semi-conducteur dans un électrolyte (et pour $Ex = 15$ V, $By = 0,5$ T), nous avons relevé les courbes (figure 3.25 page 41) présentant l'évolution du courant en excès, δI, avec le temps. Ces courbes ont été relevées pour :

1) Les deux surfaces sont décapées :
   a) la surface S_1 plonge dans un milieu neutre et S_2 dans un électrolyte.
   b) S_1 plonge dans un électrolyte et S_2 dans un milieu neutre.

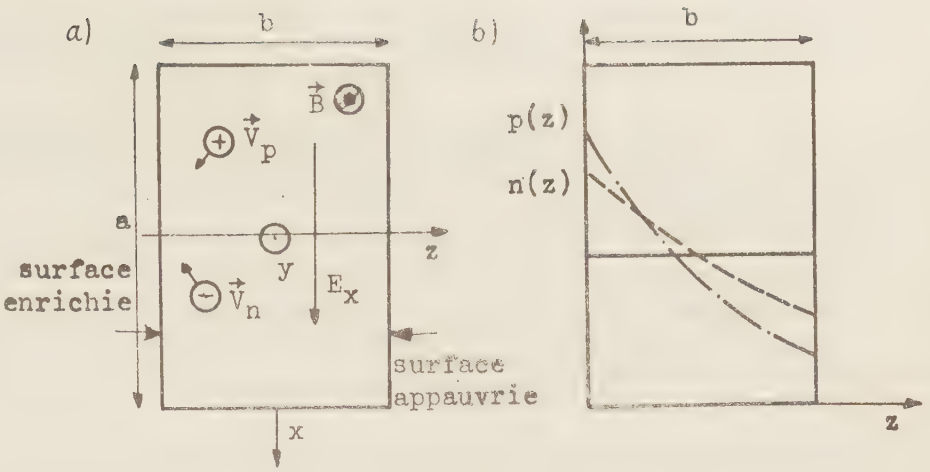


FIGURE 3.24 - *Effet du champ magnétique sur la conduction du barreau semiconducteur intrinsèque.*

a) Les porteurs n et p sont déviés en nombre égal vers la même surface.

b) Profils de densité des porteurs n(z), p(z) résultats de l'effet de magnétoconcentration.

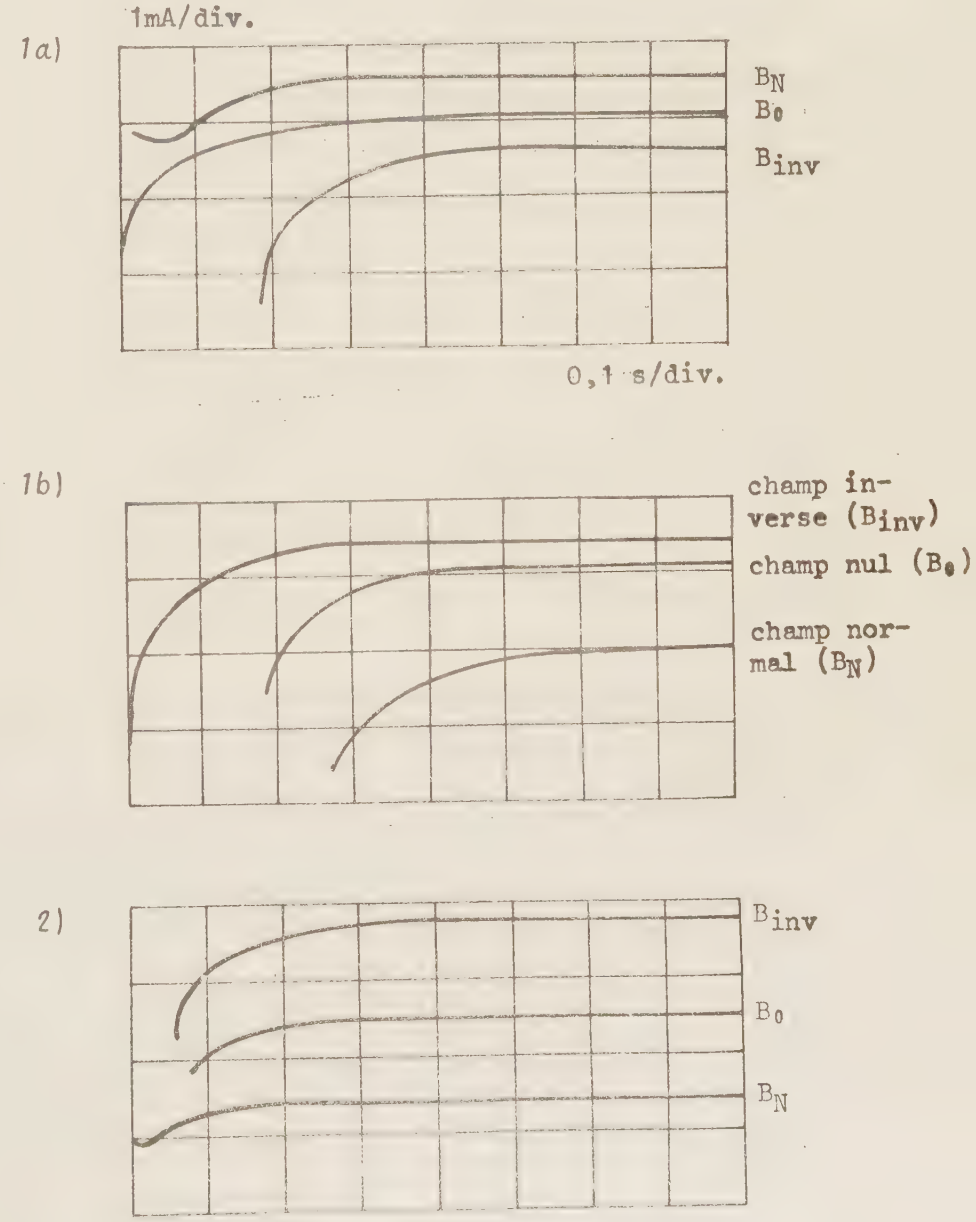


FIGURE 3.25 - *Oscillogrammes de la réponse transitoire du courant I_b du barreau semiconducteur en déséquilibre lors de l'application d'un champ magnétique $\vec{B}$ croisé avec $\vec{E}$.*

1. Les deux surfaces S_1, S_2 sont décapées :
1a. S_1 dans un milieu neutre, S_2 dans un électrolyte
1b. S_1 dans un électrolyte, S_2 dans un milieu neutre

2. S_2 disloquée dans un milieu neutre, S_1 décapée dans un électrolyte.

2) La surface S_2 est décapée et S_1 est détériorée, avec S_1 dans un électrolyte et S_2 dans un milieu neutre.

Nous avons mesuré la durée de vie effective des porteurs pour chaque cas. Le tableau (3.3) montre les résultats obtenus.

Nous constatons que les valeurs de I_b sont en accord avec la magnétoconcentration classique [43]. Notons que l'excès de courant δI_b augmente pour un enrichissement en porteurs de la surface baignant dans l'électrolyte. Par contre, il diminue pour un appauvrissement en porteurs de celle-ci.

TABLEAU 3.3

Milieu	Deux surfaces décapées								
	I_b (mA)			δI_b (mA)			τ_{eff} (µs)		
	B_0	B_n	B_{inv}	B_0	B_n	B_{inv}	B_0	B_n	B_{inv}
S_1 air S_2 éth	1,80	0,90	1,86	0,76	0,62	1,45	325	225	275
S_1 éth S_2 air	1,80	2	1,17	0,42	0,21	1,03	285	270	275

Milieu	Surface S_1 décapée, S_1 détériorée.								
	I_b (mA)			δI_b (mA)			τ_{eff} (µs)		
	B_0	B_n	B_{inv}	B_0	B_n	B_{inv}	B_0	B_n	B_{inv}
S_1 air S_2 éth	2,2	1,58	2,69	0,42	0,34	0,94	33	28	33
S_1 éth S_2 air	-	-	-	0	0	0	-	-	-

Les valeurs du courant I_b du barreau semiconducteur, de l'excès de courant δI, et de la durée de vie effective des porteurs, pour un enrichissement et un appauvrissement des porteurs en surface. S_1 air/S_2 éth signifie que la surface S_1 est dans l'air et l'autre S_2 étant dans l'éthanol (pour B_n : les porteurs sont déviés vers la surface S_1 qui est enrichie en porteurs tandis que S_2 est appauvrie, inversement pour B_{inv}). S_1 éth/S_2 air signifie que la surface S_1 est dans l'éthanol, S_2 est dans l'air (pour B_n : les porteurs sont déviés vers la surface S_2 qui est enrichie en porteurs tandis que S_1 est appauvrie, inversement pour B_{inv}). B_0 signifie By = 0.

IV. ETUDE ET ANALYSE DES PHENOMENES DE L'INTERACTION SEMICONDUCTEUR-ELECTROLYTE

Après avoir abordé les effets d'adsorption et de catalyse sur les surfaces du semiconducteur, et présenté les résultats expérimentaux obtenus, permettant de déduire des informations sur les phénomènes observés, nous aboutissons à l'analyse de ces résultats en testant deux hypothèses :

1) Ecoulement de charges sur la surface.

2) Injection des porteurs dans le volume du semiconducteur.

Mais auparavant, en se référant à l'étude d'adsorption, nous calculerons les porteurs en excès en surface lorsque le semiconducteur, n'étant soumis à aucun champ électrique, baigne dans un électrolyte.

4.1. INTERACTION SURFACE SEMICONDUCTRICE ET ELECTROLYTE

La mesure de la conduction propre de l'électrolyte, le traitement de surface, et le déplacement de l'échantillon semiconducteur dans le bain électrolytique, confirment le lien très étroit existant entre les phénomènes observés et les interactions produites à la surface et dans le volume du semiconducteur.

4.1.1. Conduction électrolytique

Le courant électrolytique est très faible pour les alcools (figure 3.18) devant le courant en excès δI (pour une tension appliquée de 20 V, nous avons un courant électrolytique $I = 10\ \mu A$, et $\delta I_b \simeq 1$ mA. Donc : $I_b/I \simeq 100$. Pour les amines (méthylamine, pyridine en solution aqueuse), il est de l'ordre de 1/10 mA, et $I_b \simeq 4$ mA). D'emblée, nous pourrons négliger ce courant électrolytique devant δI.

4.1.2. Influence du traitement des surfaces

De l'analyse des caractéristiques statiques (I_b, V_b) de la figure (3.15), on déduit le rôle important du traitement des surfaces sur la non linéarité du courant longitudinal du semiconducteur baignant dans l'électrolyte avec la tension V_b. Nous constatons que la non linéarité est plus importante pour un semiconducteur ayant deux surfaces décapées. Elle disparaît lorsque celles-ci sont détériorées. Cela élucide le rôle très important de traitement de surfaces sur les phénomènes observés et sur l'interaction des surfaces avec le milieu ambiant.

4.1.3. Effet de déplacement de l'échantillon dans l'électrolyte

L'effet de déplacement de l'échantillon dans le bain électrolyte, montre l'établissement d'une interaction entre la surface du semiconducteur et l'électrolyte. En réalisant l'expérience permettant de relever la réponse du courant I_b du semiconducteur après application d'une tension échelon (cf. 3.1.3), nous avons déplacé le semiconducteur verticalement dans le bain électrolytique. La réponse résultante est représentée dans la figure (4.1). Cette courbe montre qu'un tel déplacement provoque une perturbation des charges en surface, modifiant ainsi le courant I_b.

Nous insistons sur le rôle de la surface qui détermine l'interaction entre le semiconducteur et le milieu ambiant.

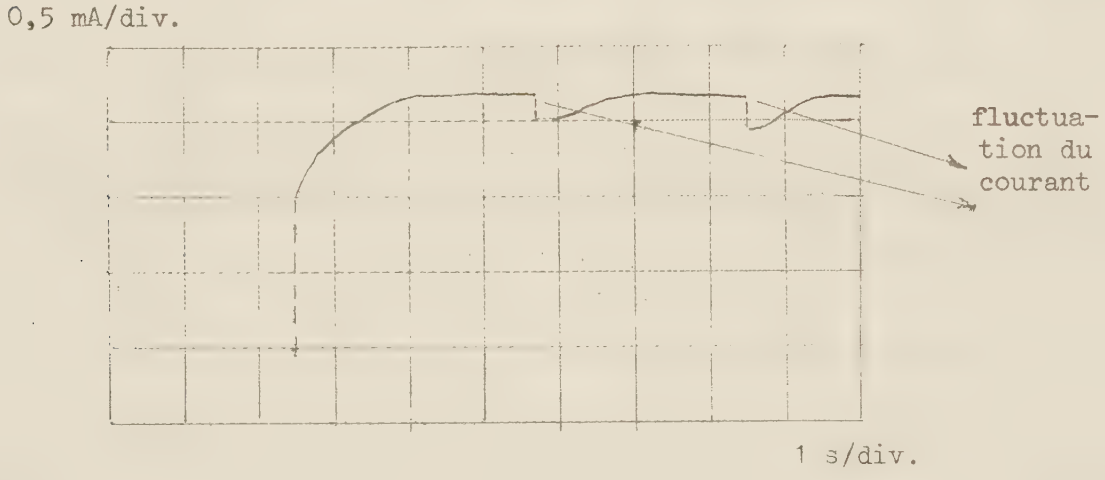


FIGURE 4.1

Oscillogramme présentant la variation du courant I_b en régime stationnaire lorsque le barreau est soumis à un mouvement dans le bain.

4.2. PHENOMENE D'ADSORPTION

Nous avons démontré l'association des phénomènes observés expérimentalement aux processus se manifestant à la surface du barreau semiconducteur. Nous nous bornerons à démontrer, dans ce paragraphe, que l'adsorption des molécules d'électrolyte à la surface est à l'origine de ces phénomènes. Nous avons cité (cf. 2.1.2) les différentes sortes d'adsorption. Nous savons maintenant [4] que l'adsorption physique n'a pas d'influence, ou que son influence est négligeable sur les propriétés électroniques du semiconducteur. Nous avons déjà vu qu'il existe un transfert de charge entre les deux milieux (page 6) qui prouve que le type de liaison entre la molécule adsorbée et le semiconducteur est ionique [6]. Les résultats de nos expériences effectuées pour mesurer l'augmentation de la conductivité du semiconducteur en contact avec l'électrolyte sont en accord avec cette analyse. Des calculs des excès des porteurs dûs à la chimisorption, ainsi qu'une analyse de ces expériences s'ensuivent.

4.2.1. *Effet de chimisorption sur la conductivité du barreau semiconducteur*

L'expérience a montré que la conductivité du semiconducteur augmente dès qu'il est en contact avec l'électrolyte (à très faible courant parcourant le barreau). Cette augmentation $\Delta\sigma$ a été mesurée à l'aide d'un générateur de courant (voir p. 16 - l'influence du courant n'intervient donc pas). A partir de ces mesures, nous avons dressé le tableau (4.1) présentant les valeurs de $\sigma_N.\sigma_E$ et $\Delta\sigma$ pour deux échantillons.

Nous constatons que cette variation $\Delta\sigma$ vaut 0,06 mho.m^{-1} pour le premier échantillon et 0,05 mho.m^{-1} pour le deuxième.

TABLEAU 4.1

Résistivité du barreau	Conductivité σ ($I_b \to 0$)		$\Delta\sigma$
	milieu neutre	éthanol	
	mho.m^{-1}	mho.m^{-1}	mho.m^{-1}
1. 56 Ω.cm	1,78	1,84	0,06
2. 55 Ω.cm	1,81	1,86	0,05

Signalons que l'erreur relative due à la mesure de la conductivité est $\Delta\sigma_0/\sigma \simeq 30\ \%$ ce qui donne une erreur absolue $\Delta\sigma \simeq 0{,}54$ mho.m^{-1}. Il peut paraître alors illusoire de prendre en considération une variation de conductivité $(\sigma_E - \sigma_N)_{\frac{1}{2}}$ de 0,06 ou 0,05 mho.m^{-1}. La question de la signification de ces variations se pose donc. En effet, l'expérience est conçue de telle façon que des erreurs dues aux mesures s'éliminent (car la soustraction des grandeurs σ_E et σ_N élimine cette erreur). Aussi, seules les grandeurs :

$$\left(\frac{\sigma_E-\sigma_N}{\sigma_N}\right)_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{V_E-V_N}{V_N}\right)^*_{\frac{1}{2}}$$

sont-elles significatives et à 25 % :

$$\left(\frac{\delta\left(\frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_N}\right)}{\frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_N}}\right)_{\frac{1}{2}} \simeq 25\ \% \quad .$$

L'analyse de ces résultats nous permet d'adopter la présence du phénomène de chimisorption sur la surface du semiconducteur. La surface du semiconducteur acquiert une charge [33][34]. On peut, pour simplifier, considérer que la charge superficielle est uniformément répartie de telle sorte que sa densité en chaque point de la surface est la même. Le fait que la surface proprement dite soit chargée a pour conséquence l'apparition dans la zone de charge d'espace du semiconducteur d'une charge intérieure dont le signe est opposé à celui de la charge de la surface proprement dite.

~ ~

* Cette expression s'établit facilement en considérant le schéma sur lequel on remarque que le générateur E avec une résistance de 10 MΩ en série est équivalent à un générateur de I.

Il en résulte une courbure des bandes énergétiques au voisinage de la surface. Donc, on conclut que si la conductivité du barreau, lorsque les surfaces sont dépourvues des particules chimisorbées, est σ_N, nous aurons, en présence de ces particules, une conductivité $\sigma_E = \sigma_N + \Delta\sigma_0$.

Nous allons calculer l'excès des porteurs correspondant à cette variation $\Delta\sigma_0$ ainsi que la variation de la barrière de potentiel en surface.

REMARQUE : Comparaison entre $\Delta\sigma_0(I_b \to 0)$, $\Delta\sigma_0(\tau \to 0)$:

Signalons que l'augmentation de la conductivité $\Delta\sigma_0$ par la chimisorption, sans aucun champ électrique, a été prouvée par deux procédés différents :

a) source du faible courant continu, $\{\Delta\sigma_0(I_b \to 0)\}$.

b) source d'impulsions de courte durée, ($\tau \simeq 50\,\mu s$) et de basse fréquence ($\simeq$ 200 Hz), $\{\Delta\sigma_0(\tau \to 0)\}$.

Nous avons constaté que, pour un semiconducteur, dont les surfaces n'ont jamais subi aucune interaction avec un électrolyte* et pour une durée d'impulsion $\tau \to 0$, la conductivité augmente dès qu'il baigne dans l'électrolyte. A titre d'exemple, pour un barreau intrinsèque, ayant une résistivité de 56 Ω.cm (de dimensions $17 \cdot 1{,}6 \cdot 0{,}6$ mm^3), nous avons mesuré :

$$\frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_N} = \frac{\Delta I_0(\tau \to 0)}{I_N} \simeq 10\ \%$$

Nous avons constaté également que la conductivité du semiconducteur augmente lorsqu'un faible courant ($I_b \to 0$) le parcourt (tableau 4.1).

Donc, les deux expériences ont une signification identique. Lorsqu'on a une impulsion avec une durée courte, c'est comme si l'influence due au champ électrique n'intervenait pas encore ; de même lorsqu'un très faible courant parcourt le barreau semiconducteur.

~ ~

* Les valeurs de la conductivité σ du semiconducteur dans le tableau (4.1) ont été déterminées pour des échantillons dont les surfaces sont dépourvues de toutes sortes de particules chimisorbées. Donc la conductivité σ_E du semiconducteur baignant dans l'électrolyte a été déterminée immédiatement après avoir décapé les surfaces de celui-ci.

4.2.2. Calcul des densités de porteurs en excès sur la surface et de la variation de la barrière de potentiel en surface.

Une analyse quantitative du phénomène de chimisorption initiale (sans aucun champ électrique) est donnée en calculant :

a) Les densités des porteurs en excès par unité de surface, dues à la chimisorption.

b) La charge électrique superficielle résultante.

c) La variation de la barrière de potentiel en surface [34].

A partir des caractéristiques (I_b, V_b) statiques du barreau semiconducteur (figure 3.6), et pour une durée d'impulsion $\tau \to 0$, l'augmentation de la conductance est :

$$\Delta G_0 = G_E - G_N = \frac{I_E}{V_b} - \frac{I_N}{V_b} = \frac{\Delta I_0}{V_b} = 5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \quad (4.1)$$

$$\Delta\sigma_0 = \Delta G_0 \frac{a}{bc} = 5 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ , \quad (4.2)$$

$(a \cdot b \cdot c : 20 \cdot 1 \cdot 2\ mm^3)$.

Nous constatons que ces résultats sont comparables à ceux donnés dans le tableau (4.1). La relation (2.16) nous permet de déduire l'excès des porteurs δd en moyenne par unité de volume :

Dans le cas des électrons (type donneurs) :

$$\Delta n_v = \frac{\Delta\sigma}{\mu_n |q|} = 0{,}83 \cdot 10^{18}\ m^{-3} \quad (4.3)$$

et dans le cas des trous (type accepteurs) :

$$\Delta p_v = \frac{\Delta\sigma}{\mu_p |q|} = 1{,}74 \cdot 10^{18}\ m^{-3} \quad (4.4)$$

avec : $\mu_n = 0{,}38\ m^2/V.s$,
$\mu p = 0{,}18\ m^2/V.s$, à $T' = 300$ K.

L'excès des porteurs ramené sur les deux surfaces donne par unité de surface :

$$\Delta n_s = \frac{1}{2} \Delta n_v \cdot b = 0{,}42 \cdot 10^{15}\ m^{-2} \quad (4.5)$$

$$\Delta p_s = \frac{1}{2} \Delta p_v \cdot b = 0{,}87 \cdot 10^{15}\ m^{-2} \quad (4.6)$$

De la relation (2.20), on déduit la valeur de charge en surface du semiconducteur correspondant à ces excès :

. pour les électrons : $|\Delta Q_{Ssc}|_n = \Delta n_s \cdot |q| = 0{,}67 \cdot 10^{-4} C/m^2$ (4.7)

. pour les trous : $|\Delta Q_{Ssc}|_p = \Delta p_s \cdot |q| = 1{,}39 \cdot 10^{-4} C/m^2$ (4.8)

Finalement, la relation (2.35) permet de déduire la variation de la barrière de potentiel en surface :

. pour les électrons : $|\Delta V_s| = \frac{2KT}{|q|} \ln \left(\frac{|\Delta Q_{Ssc}|_n}{(8KT\varepsilon_0\varepsilon_r n_i)^{1/2}} \right) = 98$ mV (4.9)

. pour les trous : $\Delta V_s = \frac{2KT}{q} \ln \left(\frac{(\Delta Q_{Ssc})_p}{(8KT\varepsilon_0\varepsilon_r n_i)^{1/2}} \right) = 133$ mV (4.10)

avec : $K = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F/m ,

$T = 295$ K , $\varepsilon_r = 16$ (pour le Ge) ,

$n_i = 2 \cdot 10^{19}$ m^{-3} (pour T = 300 K).

REMARQUE : Variation de la vitesse de recombinaison en surface S, avec ΔV_s :

La présence des particules chimisorbées en surface modifie sensiblement la vitesse de recombinaison des porteurs en surface. Les études faites au laboratoire [20][42][43] sur l'effet de magnétoconcentration permettent de déterminer les vitesses S_{R1}, S_{R2} de recombinaison des porteurs sur les deux surfaces S_1, S_2 respectivement. Les courbes statiques (I_b, V_b) de l'échantillon baignant dans un milieu neutre et électrolyte, et en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique E_x appliqué (figure 4.2 page 49) confirment l'existence d'une modification de ces vitesses.

Cela ne va pas à l'encontre ni des conclusions de PLESKOV [23] : à savoir que la formation de pièges de recombinaison aux deux surfaces n'est pas nécessairement la même, ni celle de MANY à savoir que $S_R = f(\Delta V_s)$ (équation 2.36), c'est-à-dire qu'une variation de la barrière de potentiel en surface, ΔV_s, lors de la chimisorption, entraine une modification de la vitesse de recombinaison sur cette surface. La figure (4.3) page 49, montre la variation de la vitesse de recombinaison S_R avec ΔV_s [8]

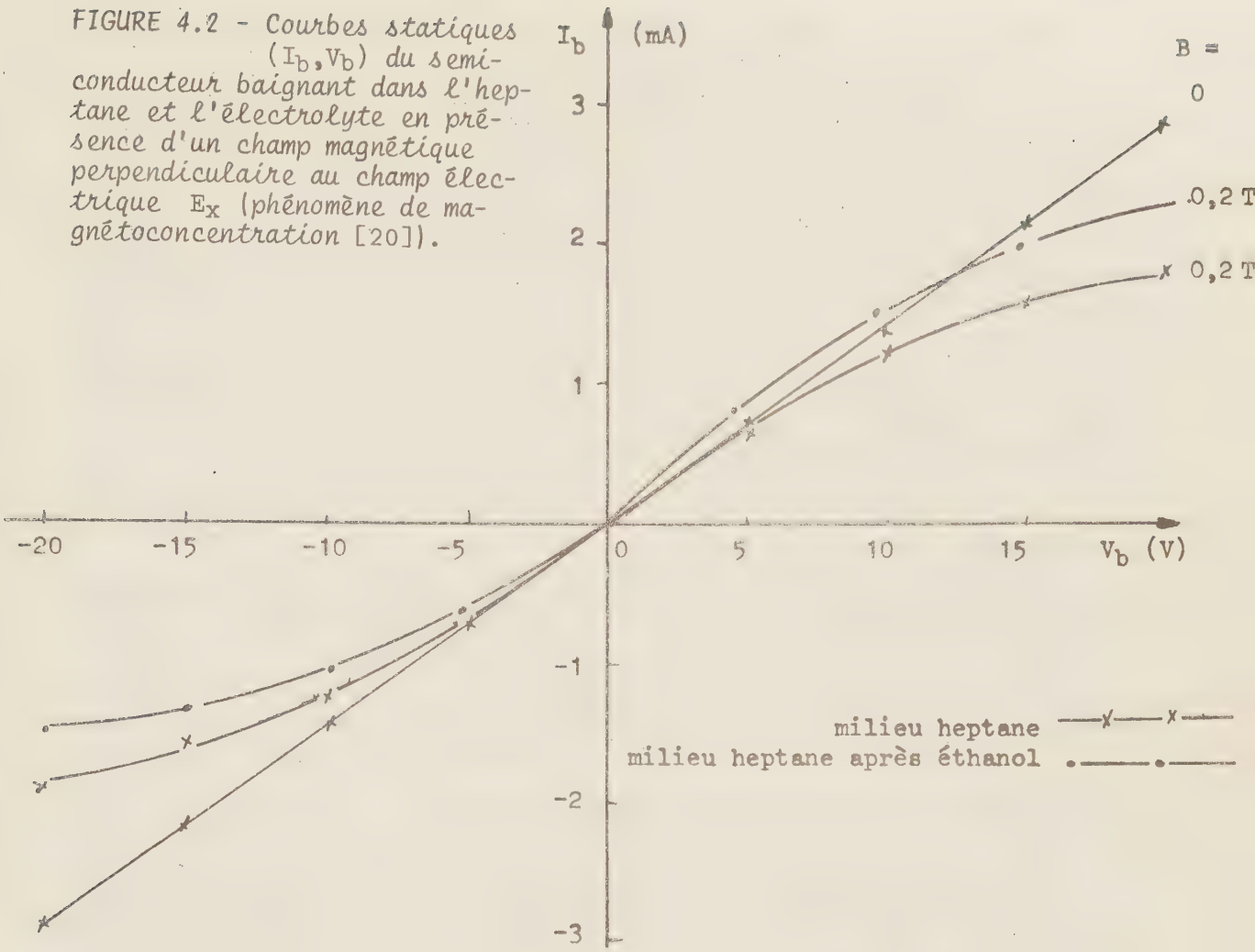


FIGURE 4.2 - Courbes statiques (I_b, V_b) du semiconducteur baignant dans l'heptane et l'électrolyte en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique E_x (phénomène de magnétoconcentration [20]).

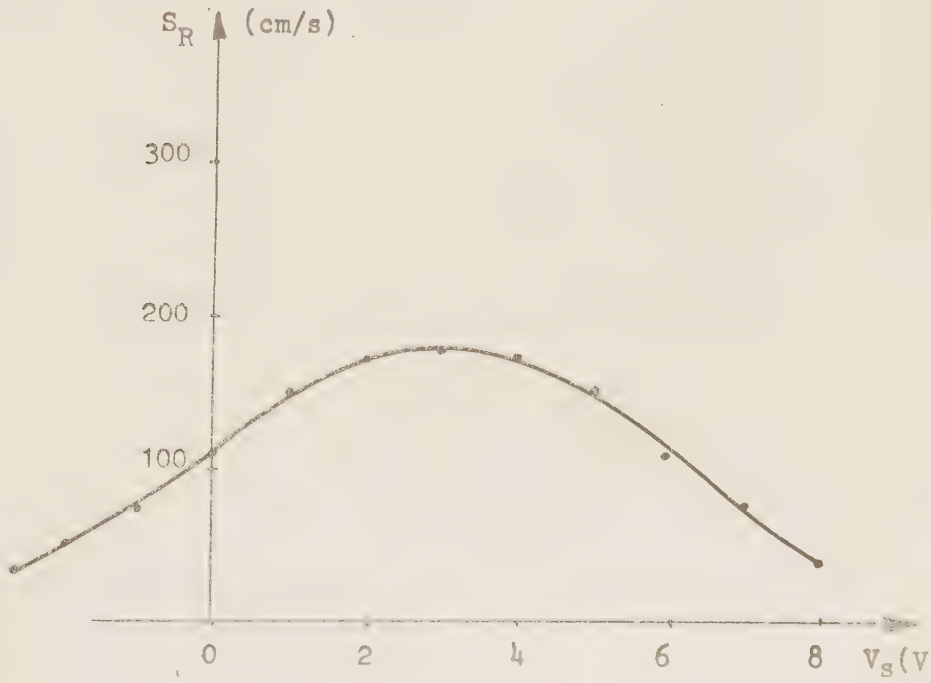


FIGURE 4.3 - Variation de la vitesse de recombinaison avec la barrière de potentiel en surface (d'après MANY [8] p. 400).

4.3. ETUDE DE LA REPONSE TRANSITOIRE ET DU REGIME STATIONNAIRE

Après avoir cité l'analyse de l'effet de la chimisorption (sans champ électrique), nous passons à l'étude du régime transitoire du semiconducteur, (l'évolution du courant avec le temps en présence du champ électrique E_x). Nous avons vu au paragraphe (3.2) qu'en plus de l'augmentation de la conductivité du semiconducteur due à la chimisorption initiale, nous assistons à une augmentation non-linéaire de celle-ci due au champ électrique E_x. Cela est déja présenté par la réponse transitoire (figure 3.5) et les caractéristiques statiques (I_b,V_b) (figure 3.2).

Deux hypothèses permettent d'interpréter ce comportement [36] :

1) Ecoulement de charges sur la surface.

2) Injection des porteurs dans le volume du semiconducteur à travers la surface.

Nous allons étudier chacune de ces deux hypothèses et analyser le rôle de divers paramètres dans le cadre de ces hypothèses.

Comme nous le verrons, l'hypothèse de l'injection est plus adaptée à l'interprétation des phénomènes observés

4.3.1. Ecoulement des charges libres à la surface

Nous présentons la première hypothèse qu'on peut évoquer pour l'interprétation des phénomènes observés en présence d'un champ électrique. Le contact semiconducteur-électrolyte favorise l'ionisation de l'électrolyte au niveau de la surface lorsqu'un champ électrique est appliqué, créant ainsi des ions libres aptes à participer à la conduction en se déplaçant "se glissant" sur la surface [41]. Cette ionisation est d'autant plus considérable que le champ électrique est plus élevé. Le temps de montée de la réponse en courant à une tension échelon ne peut être que le temps d'ionisation. Nous avons déjà constaté (cf 3.3.2) qu'il ne peut pas être attribué au temps de relaxation des ions en surface (ℓ.t.m) car, comme on l'a déjà cité, le temps de relaxation est beaucoup plus petit que le temps de montée observé. A partir d'une certaine valeur, V_L, de la tension appliquée, toutes les molécules de l'électrolyte sur la surface sont ionisées et le temps d'ionisation devient très court. En effet, le nombre des molécules qui peuvent être ionisées est limité ; leur ionisation se produit presque simultanément pour des champs élevés.

Nous allons voir si les constatations déjà citées sur les divers paramètres confirment ou non cette hypothèse.

a) Rôle du traitement de surface

Nous savons [6] que, lorsque les molécules adsorbées en surface sont ionisées par le champ électrique, elles gardent la possibilité de se déplacer sur cette surface et participent à la conduction totale du semiconducteur après un temps dit "d'ionisation" après avoir surmonté certaines barrières énergétiques. En effet si la hauteur de ces barrières est inférieure à l'énergie de liaison de la molécule avec le réseau superficiel, les molécules ionisées peuvent se déplacer en surface sous l'action d'un champ électrique. La détérioration de la surface augmente la hauteur de ces barrières énergétiques (le niveau de Fermi en surface se déplace puisqu'on introduit des centres de recombinaison par la détérioration). Cela revient à diminuer la mobilité des molécules μ_m en surface car elles doivent avoir une énergie supérieure pour surmonter ces nouvelles barrières. Donc, la détérioration de la surface a tendance à piéger les molécules ionisées par le champ électrique. Elles sont ainsi immobiles et elles ne participent plus à la conduction. Le courant en excès δI diminue ainsi.

Mais la dépendance du courant en excès δI de la durée de vie des porteurs libres τ infirme cette hypothèse. En effet, l'expérience dont nous disposons, qui consiste à modifier légèrement la durée de vie des porteurs libres τ par une détérioration de 1 millimètre au milieu de l'une des deux surfaces S_1, S_2 pendant que l'autre surface seule plonge dans un électrolyte, montre que la détérioration ainsi effectuée ne modifie pas le courant en excès δI observé.

Nous avons donc réalisé le montage (figure 3.1). Le barreau semiconducteur (ayant une résistivité de 56 Ω.cm et des dimensions 17 • 1,6 • 0,6 mm^3) est monté sur le porte-échantillon (figure 2.9). Nous avons détérioré d'abord 1 millimètre au milieu de la surface S_1. Nous avons mesuré l'excès du courant δI_2 lorsque la surface S_2 seule plonge dans l'éthanol, et l'excès du courant δI_1 lorsque S_1 plonge dans l'éthanol. Mêmes mesures de l'excès de courant ont été effectuées pour 1 millimètre de détérioration de la surface S_2 au milieu (figure 4.4). Le tableau (4.2) présente les résultats obtenus.

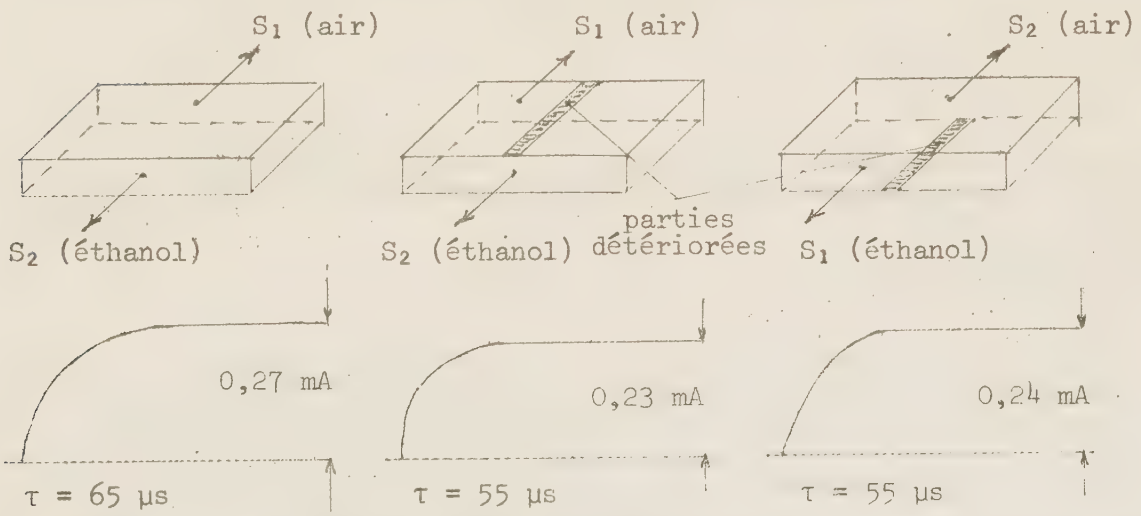


FIGURE 4.4 - Effet de la détérioration de la surface S_1 au milieu, sur l'excès du courant δI dû à la présence de l'une des deux surfaces en contact avec l'électrolyte.

Milieu	S_1, S_2 décapées		1 mm de dislocation de S_1		1 mm de dislocation de S_2	
	δI (mA)	τ(µs)	δI (mA)	τ (µs)	δI (mA)	τ(µs)
S_1 air / S_2 air	-	65	-	55	-	35
S_1 air / S_2 éth	0,27	65	0,23	55	0,27	35
S_1 éth / S_2 air	0,25	65	0,19	55	0,26	40
S_1 éth / S_2 éth	0,36	60	0,37	55	0,34	35

TABLEAU 4.2 - Valeurs de δI_1, δI_2, τ, mesurés pour une légère détérioration des deux surfaces S_1, S_2, (afin de ne pas trop modifier τ).

Nous constatons que l'excès de courant δI_1 = 0,27 mA avant la détérioration de la surface S_1; il vaut 0,23 mA lorsqu'on détériore celle-ci de 1 mm. Mais il faut signaler cependant que le courant δI_2 valait 0,25 mA ; il est devenu égal à 0,19 mA. La même constatation a été remarquée pour une détérioration de 1 mm au milieu de la surface S_2. δI_2 n'a pratiquement pas changé, tandis que δI_1 = 0,26 mA. En même temps la durée de vie des porteurs libres a diminué de 15 µs.

Notons aussi que les deux excès du courant δI_1, δI_2 ne sont pas additifs. En effet δI_1 = 0,27 mA et δI_2 = 0,25 mA, par contre, lorsque les deux surfaces plongent dans l'électrolyte, l'excès de courant δI = 0,36 mA. Donc on conclut que $\delta I \neq \delta I_1 + \delta I_2$, ce qui infirme l'hypothèse de l'écoulement des ions en surface.

b) Influence de la température

L'influence de la température du bain électrolytique sur l'excès du courant δI infirme l'hypothèse d'écoulement de charges en surface. En effet, nous avons vu (cf 2.3), qu'une élévation de la température du bain d'électrolyte se traduit par une augmentation du coefficient de dissociation α. Donc une concentration plus grande des ions en surface du semiconducteur qui entraine une augmentation du courant en excès δI.

Mais, comme on l'a constaté (cf. 3.3.4), cet excès de courant δI est d'autant plus petit que la température du bain est plus élevée. Donc, cela infirme l'hypothèse d'écoulement des ions sur la surface du semiconducteur sous un champ électrique.

c) Influence du pH

Nous montrons que l'influence du pH de l'électrolyte sur l'excès du courant δI dans le cadre de l'hypothèse d'écoulement des ions sur la surface du semiconducteur, confirme cette hypothèse. En effet, nous avons constaté (cf. 3.3.5), que le courant en excès δI est d'autant plus important que la concentration de l'électrolyte est plus grande, c'est-à-dire que le pH de l'électrolyte est plus éloigné de 7. Mais lorsque le pH s'éloigne de 7, la concentration de l'électrolyte augmente sur la surface du semiconducteur, et par conséquent, le courant en excès δI augmente.

Donc cette hypothèse peut être justifiée par l'influence du pH, mais cela n'est pas probant car ce comportement est tout à fait naturel, et par conséquent nous avons rejeté cette hypothèse et adopté la deuxième que nous allons présenter.

4.3.2. Injection des porteurs dans le volume du semiconducteur à travers la surface

PRELIMINAIRES

Plusieurs constatations sur les phénomènes observés nous ont amenés à interpréter la non linéarité des caractéristiques statiques (I_b, V_b) du barreau semiconducteur, par un processus d'injection des porteurs libres dans le volume du semiconducteur à travers la surface, en contact avec l'électrolyte. Le champ électrique longitudinal est à l'origine de cette injection. Nous verrons que l'influence de divers paramètres étudiés confirme cette hypothèse.

L'injection est la création des excès des porteurs en volume. Il est admis que la densité des porteurs libres injectés dépend de celle des porteurs libres déja existants et de la durée de ces porteurs [37].

Nous allons présenter cette hypothèse d'injection au cours de laquelle, nous étudierons l'influence de divers paramètres.

4.3.2.1. Effet d'injection par un champ électrique

Quand le barreau semiconducteur est soumis à un échelon de tension, la réponse en courant présentant un régime transitoire à un temps de montée qui peut durer entre quelques dizaines de millisecondes et quelques secondes (figure 3.5). Ce temps de montée est une fonction décroissante de la tension appliquée. Nous supposons que ce temps de montée est dû au temps d'établissement de l'injection des porteurs dans le semiconducteur. Ces porteurs libres sont créés par une dissociation de l'électrolyte à la surface du semiconducteur d'après les réactions suivantes [2] :

$$\text{I}\left\{\begin{array}{ll} Ge_{(1)} + H_2O \rightleftharpoons Ge\text{-}H + OH^- + p , & (1) \\ Ge_{(2)} + H_2O \rightleftharpoons Ge\text{-}OH + H^+ + e , & (2) \end{array}\right.$$

où $Ge_{(1)}$, $Ge_{(2)}$ sont les sites d'adsorption sur la surface ; p, e, sont les porteurs injectés.

Pour les alcools (cf. page 17), qui sont des solutions non aqueuses, on admet que dans ces réactions, les ions H^+, OH^- sont remplacés par le radical propre à l'alcool utilisé. Ainsi pour le méthanol, nous pouvons écrire :

$$\left\{\begin{array}{l} G_{(1)} + CH_3OH \rightleftharpoons Ge\text{-}CH_3O + H^+ + e \\ G_{(2)} + CH_3OH \rightleftharpoons Ge\text{-}H + CH_3O^- + p \end{array}\right. \qquad (3)$$

II

$$\left\{\begin{array}{l} G_{(3)} + CH_3OH \rightleftharpoons Ge\text{-}CH_3 + OH^- + p \\ G_{(4)} + CH_3OH \rightleftharpoons Ge\text{-}OH + CH_3^+ + e \end{array}\right. \qquad (4)$$

Cette dissociation est déclenchée par le champ électrique appliqué longitudinalement, et activée par la surface du semiconducteur. Nous supposons que cet effet de dissociation se déroule d'une façon analogue à celui de l'ionisation par choc dans le semiconducteur*. Les sites d'adsorption sont limités, par conséquent, quand ils seront tous épuisés, nous n'aurons plus d'injection. C'est le cas où le semiconducteur est soumis à des tensions élevées. Dans ces conditions, le semiconducteur affiche un comportement linéaire.

Avec cette hypothèse, une décroissance de la durée de vie des porteurs libres dans le semiconducteur diminue l'effet d'injection et par conséquent, l'excès du courant δI décroît. Aussi, lorsque la température du bain électrolytique augmente, l'effet d'injection devient plus difficile. L'injection est d'autant plus difficile que le semiconducteur est plus dopé. Finalement, la dissociation, et par conséquent, l'injection est d'autant plus favorisée que la densité des ions libres de l'électrolyte est plus grande, (plus le pH s'éloigne de 7 pour une solution aqueuse).

Une étude de chaque paramètre cité ci-dessus sera effectuée dans le cadre de cette hypothèse.

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

* Nous savons que le champ électrique mobilise les porteurs libres dans le semiconducteur qui créent par la suite des porteurs en excès par des chocs [38].
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

4.3.2.2. Etude de divers paramètres.
Nous allons commencer par l'étude de l'influence de la durée de vie des porteurs du semiconducteur sur l'excès du courant δI supposé dû aux porteurs injectés, ensuite nous étudierons l'influence de la température, le dopage, et le pH.

a) Influence de la durée de vie des porteurs
Nous avons vu (cf. 3.3.3) que la détérioration de la surface diminue considérablement l'excès du courant δI lorsque le barreau semiconducteur baigne dans un électrolyte. En effet, la détérioration des surfaces en contact avec l'électrolyte abaisse la durée de vie effective des porteurs libres dans le semiconducteur, ce qui limite l'injection. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé l'expérience suivante : nous avons séparé les deux surfaces S_1, S_2 en utilisant le porte-échantillon (cf. 2.9). Nous avons observé l'excès du courant δI lorsqu'une seule surface (S_2) est baignée dans l'électrolyte. Si l'on détériore la surface (S_1), cet excès du courant δI diminue rapidement (figure 4.5). Les résultats obtenus sont présentés au tableau (4.3).

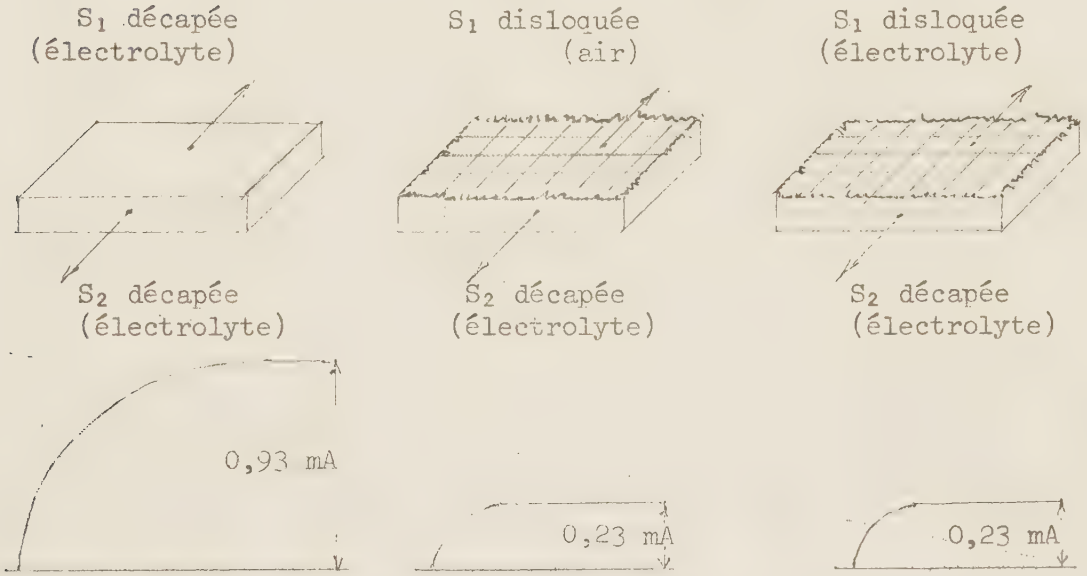


FIGURE 4.5

Effet de la détérioration des surfaces sur l'excès de courant δI

Milieu	S_1, S_2 décapées		S_1 disloquée S_2 décapée	
	δI(mA)	τ (µs)	δ(mA)	τ(µs)
S_1 air S_2 air	-	150	-	45
S_1 air S_2 éth*	0,6	135	0,23	55
S_1 éth S_2 éth	0,93	90	0,23	55

TABLEAU 4.3

Valeurs de l'excès de courant δI et de la durée de vie effective des porteurs pour deux surfaces séparées dont une baigne dans l'éthanol.

Nous constatons que l'excès de courant δI diminue lorsque la durée de vie effective des porteurs diminue (par la détérioration de la surface). Ainsi lorsque la seule surface S_2 baigne dans l'éthanol, nous avons, pour S_1, S_2 décapées, δI = 0,6 mA et τ_{eff} = 135 µs, par contre, lorsque S_1 est disloquée, nous avons : δI = 0,23 mA et τ_{eff} = 55 µs.

Pour mieux dévoiler l'influence considérable de la durée de vie des porteurs, nous avons observé l'excès de courant δI pour une détérioration progressive de la surface S_1. Les résultats sont présentés au tableau (4.4) :

Milieu	S_1, S_2 décapées		1 mm de dislocation S_1		4 mm de dislocation S_1		10mm de dislocation S_1		S_1 disloquée	
	δI(mA)	τ(µs)	δI(mA)	τ (µs)	δI(mA)	τ(µs)	δI(mA)	τ(µs)	δI(mA)	τ(µs)
S_1 air S_2 air	-	125	-	100	-	100	-	50	-	36
S_1 air S_2 éth	0,79	100	0,79	100	0,56	85	0,32	50	0,32	36
S_1 éth S_2 éth	1,5	85	1,32	90	0,78	85	0,38	50	0,3	40

TABLEAU 4.4 - Les valeurs de δI, τ pour une détérioration progressive de la surface S_1,S_2 reste décapée.

~ ~

* S_1 air/S_2 éth signifie que la surface S_1 est en contact avec l'air tandis que S_2 plonge dans l'éthanol.

Nous constatons que plus on détériore la surface, plus l'excès du courant δI diminue. Ainsi pour S_1 air/ S_2 éthanol nous avons δI = 0,79 mA et τ = 100 µs avant la détérioration de S_1. δI vaut 0,56 mA et τ = 85 µs pour 4 mm de détérioration de S_1, et δI = 0,32 mA, τ = 36 µs pour une détérioration de toute la surface S_1.

Donc la décroissance de la durée de vie des porteurs libres dans le semiconducteur diminue l'excès de courant δI dû aux porteurs injectés.

b) Influence de la température.
On a constaté au paragraphe (3.3.4) que l'excès de courant δI est d'autant plus petit que la température de l'électrolyte augmente. En effet, l'échauffement des porteurs par le champ électrique devient plus difficile quand la température augmente (aussi on rappelle que la contribution du courant relative à l'ionisation par choc diminue). Ainsi, l'injection des porteurs libres dans le semiconducteur devient plus difficile, et par conséquent, l'excès du courant δI dû aux porteurs injectés décroît.

c) Influence du dopage.
Les résultats obtenus (cf. 3.3.2) sur les phénomènes observés sont en accord avec l'hypothèse de l'injection pour des semiconducteurs dopés. En effet, dans les matériaux dopés, l'injection est beaucoup plus difficile et la durée de vie des porteurs τ est faible.

REMARQUE : Influence d'un champ magnétique $\vec{B}$:
Nous avons déjà présenté (cf. 3.2.6) les résultats obtenus lorsqu'on enrichit ou appauvrit en porteurs la surface du semiconducteur par un champ magnétique $\vec{B}$ perpendiculaire au champ électrique $\vec{E}_x$. Pour pouvoir interpréter ces résultats par l'hypothèse de l'injection, nous rappelons le calcul des densités de porteurs en surface sous l'influence d'un déséquilibre thermodynamique [8 p.381] provoquée, dans ce cas, par le champ magnétique.

Lorsque le milieu semiconducteur est en déséquilibre thermodynamique, la densité des porteurs dans le volume, en dehors de la charge d'espace, s'écrit :

$$n = p = n_i^* = n_i + \delta n \,, \qquad (4.11)$$

(si le déséquilibre se traduit par un enrichissement des porteurs $\delta n > 0$ et $n_i^* > n_i$, dans le cas d'appauvrissement $\delta n < 0$, $n_i^* < n_i$).

Dans ce cas, il existe deux niveaux de Fermi E_{Fn} , E_{Fp} [30] et les densités des porteurs dans la zone de charge d'espace sont :

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_i}{KT}\right), \quad p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{Fp}}{KT}\right). \qquad (4.12)$$

La figure (4.6) montre une telle situation dans le cas d'enrichissement en porteurs, nous avons : $E_{Fn} > E_i$, $E_{Fp} < E_i$ dans le volume.

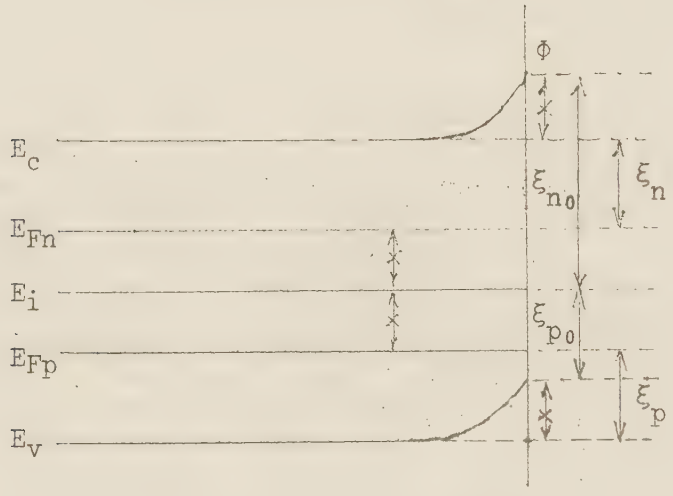


FIGURE 4.6
Structure des bandes en surface en présence d'un déséquilibre thermodynamique.

Si la longueur de diffusion des porteurs n, p est grande devant la longueur de la zone de charge d'espace, et s'il n'y a pas de recombinaison en surface, on peut considérer que E_{Fn}, E_{Fp} restent constants dans cette zone. En réalité, ces deux niveaux sont horizontaux dans cette zone même en présence d'une faible recombinaison en surface, (c'est généralement le cas sur les surfaces de Germanium).

. Dans le volume : $n = p = n_i^*$, $E_{Fn} - E_i = E_i - E_{Fp} = \xi_v$. (4.13)

. Dans la zone de charge d'espace :

$$n = n_i \exp\left(\frac{qV^*}{KT}\right), \quad p = n_i \exp\left(\frac{-qV^*}{KT}\right). \qquad (4.14)$$

. A la surface, nous avons :

$$n_s = n_i \exp\left(\frac{qV_s^*}{KT}\right), \quad p_s = n_i \exp\left(-\frac{qV_s^*}{KT}\right). \qquad (4.15)$$

Si l'on compare les équations (4.15), (2.16), nous aurons (cf. figure 4.8) :

$$n_s > n_{s0}^{*} \quad , \quad p_s = p_{s0},$$

où p_{s0}, n_{s0} les densités de porteurs en équilibre thermodynamique.

V_s^* obéit à une équation analogue à l'équation (2.18) :

$$\frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_D^{2*}} \operatorname{sh}\phi^* , \tag{4.16}$$

où $\phi^* = \frac{-qV^*}{KT}$ et $\lambda_D^* = \left(\frac{\xi_0 \varepsilon_r KT}{2q^2 n_i^*} \right)^{1/2}$. (4.17)

La valeur de charge dans la zone de charge d'espace par unité de surface devient :

$$|Q_{Ssc}^*| = (8 n_i^* KT \varepsilon_0 \varepsilon_r) \operatorname{sh} \frac{qV_s^*}{KT} . \tag{4.18}$$

Nous constatons donc, que pour un enrichissement en porteurs libres sur la surface, nous avons : $n_s > n_{s0}$, $p_s = p_{s0}$. De même pour un appauvrissement en porteurs, $n_s < n_{s0}$, $p_s = p_{s0}$ (dans le cas du semiconducteur intrinsèque).

Si l'on se réfère aux réactions (I) et (II), nous remarquons en effet qu'un excès de porteurs libres sous la surface du semiconducteur provoqué par un champ électrique (le cas d'enrichissement de cette surface) entraîne l'apparition des sites d'adsorption disponibles. Donc des porteurs libres en excès sont injectés ainsi dans le volume du semiconducteur. Le courant en excès δI augmente. Inversement si la surface du semiconducteur est appauvrie, l'excès du courant δI s'abaisse.

d) Influence du pH

Nous étudions les phénomènes observés pour un semiconducteur baignant dans des bains d'électrolytes qui ont un pH différent. Nous avons relevé les caractéristiques statiques (I_b, V_b) et la réponse en courant à un échelon de tension lorsque le semiconducteur baigne dans divers électrolytes (eau distillée, acide acétique, méthylamine), (fig. 4.7 et 4.8 page 60).

~ ~

* $n_s \sim e^{\xi_{n0} - 2\phi_s}$, $p_s \sim e^{\xi_{p0}} = p_{s0}$.

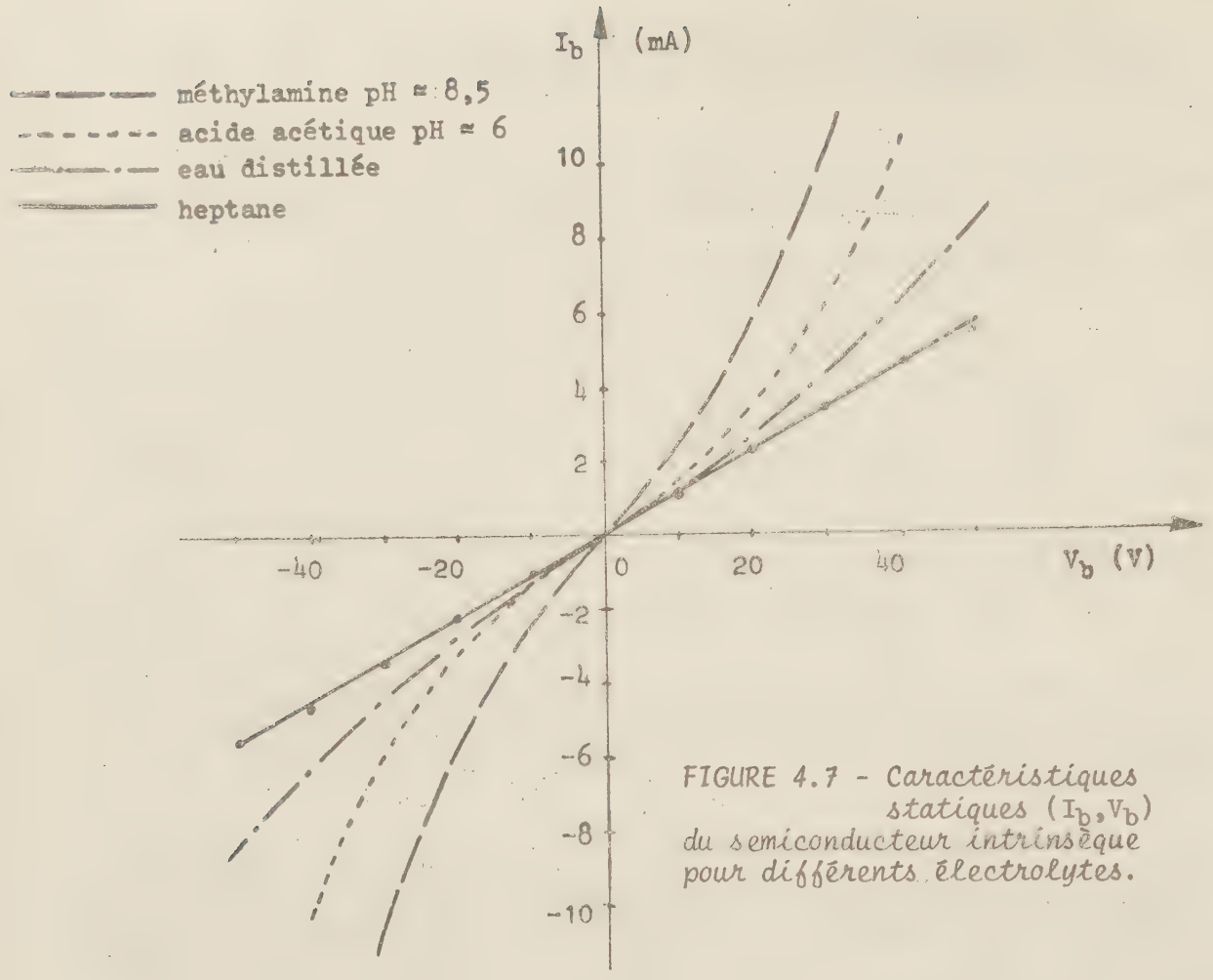


FIGURE 4.7 - Caractéristiques statiques (I_b,V_b) du semiconducteur intrinsèque pour différents électrolytes.

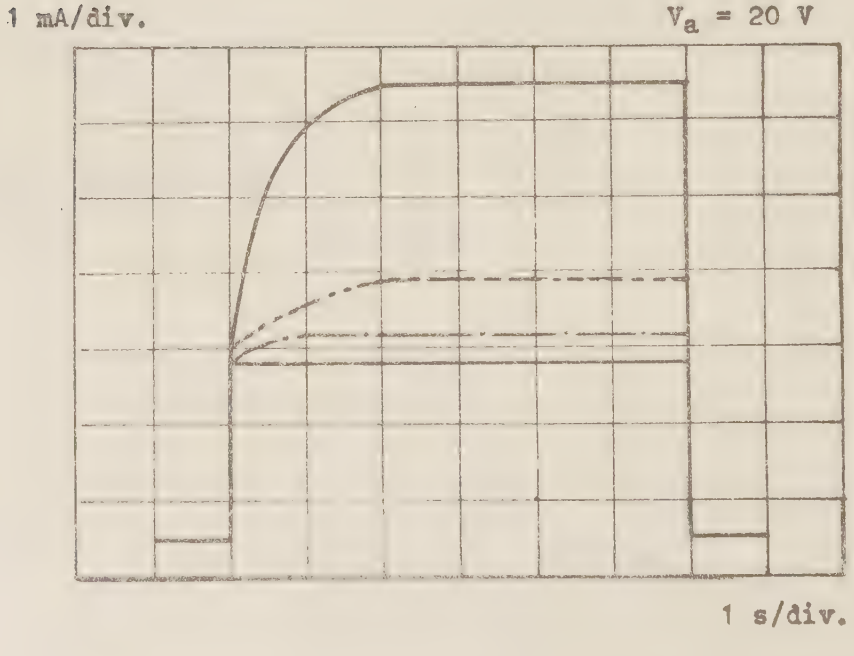


FIGURE 4.8 - Oscillogramme présentant la réponse transitoire du courant I_b du barreau baignant dans différents électrolytes à un échelon de tension V_b.

Nous constatons que l'excès du courant δI est d'autant plus grand que le pH de l'électrolyte s'éloigne de 7. Le tableau 4.5 présente les valeurs de δI observées ainsi.

Electrolyte	pH	δI (V_b = 20V) (mA)
eau distillée	6,2	0,4
acide acétique	5,7	1,1
méthylamine	8,5	3,7

TABLEAU 4.5 - Valeurs de l'excès de courant δI pour des électrolytes ayant un pH différent.

Les réactions (I) et (II) montrent que la dissociation est d'autant plus favorisée que la densité d'ions libres est plus grande, c'est-à-dire que le pH est plus éloigné de 7 en solution aqueuse ; ce résultat est en très bon accord avec ceux concernant l'ionisation par choc dans les semiconducteurs dopés [38].

REMARQUES :

1) Nous disposons de l'expérience de modulation en impulsions rectangulaires, du courant I_b autour d'un point de repos I_0 (cf. 3.2.4) qui permet de confirmer que le temps de montée de la réponse transitoire du courant I_b du semiconducteur est le temps d'ionisation des ions. Aussi elle explique la saturation de l'ionisation pour des tensions élevées.

En effet, après un certain temps t_m, à partir de l'instant $t = 0$ lorsqu'on superpose la tension ΔV à V_0 déjà appliquée, on a un excès d'ions dissociés par ΔV et par conséquent un excès des porteurs libres injectés dans le volume du semiconducteur à travers la surface. Lorsqu'on annule la tension ΔV, les ions vont désioniser pendant un temps t_d (figure 3.21), il en résulte une extraction des porteurs libres du volume du semiconducteur et le courant redevient I_0. Pour des tensions élevées, toutes les molécules en contact avec la surface du semiconducteur seront ionisées (saturation de l'ionisation) et nous n'aurons plus d'injection.

2) Le déplacement de l'échantillon dans le bain d'électrolyte (cf. 4.1.3) provoque des fluctuations du courant. Cet effet doit être attribué à la perturbation de la zone de charge d'espace de l'électrolyte. Donc cela implique une perturbation des densités de porteurs injectés et par conséquent, des fluctuations du courant (voir figure 4.1).

V. CONCLUSION

Les différents résultats expérimentaux cités dans ce mémoire nous ont permis de constater que lorsque le barreau semiconducteur est immergé dans un électrolyte :

1. Les caractéristiques (I_b, V_b) statiques du semiconducteur ne sont pas ohmiques ; la tangente de cette courbe à l'origine est la courbe représentant la caractéristique (I_b, V_b) pour une durée d'impulsion très courte et la linéarité réapparaît pour des valeurs de tension appliquée élevées.

2. La réponse en courant longitudinal I_b à un échelon de tension présentant un régime transitoire a un temps de montée qui peut durer entre quelques dizaines de milliseconde et quelques secondes ; ce temps est une fonction croissante de la tension appliquée.

La conductivité du semiconducteur augmente dès qu'il est en contact avec un électrolyte (pour un très faible courant parcourant le semiconducteur). Cela nous a permis d'adopter la présence de chimisorption sur la surface du semiconducteur et, par conséquent, un transfert de charge a lieu.

Lorsqu'on applique le champ électrique, on assiste à une augmentation non linéaire de la conductivité du barreau semiconducteur. Deux hypothèses ont été étudiées pour interpréter les phénomènes observés, l'écoulement de charges sur la surface étant exclue par l'expérience qui dévoile la seule influence de la durée de vie τ des porteurs sur le phénomène observé. Donc, nous ne retiendrons principalement que l'autre hypothèse : à savoir, l'injection des porteurs libres dans le volume du semiconducteur à travers la surface en contact avec l'électrolyte provoquée par le champ électrique. Nous avons constaté que l'excès du courant δI dû à cette injection est d'autant plus important que :

1. la surface en contact avec l'électrolyte est mieux décapée,
2. le champ électrique appliqué est inférieur à E_{XL} au-delà duquel les caractéristiques (I_b, V_b) sont linéaires,
3. la durée de vie des porteurs est grande,
4. le pH de l'électrolyte s'éloigne de 7,
5. le matériau semiconducteur est intrinsèque,
6. la température du bain électrolytique est faible.

De prochaines expériences qui seront effectuées, lorsqu'on surmonte les problèmes techniques pour pouvoir séparer les deux surfaces S_1, S_2 du semiconducteur afin d'étudier les phénomènes observés par deux électrolytes différents sur ces deux surfaces, permettront d'interpréter, d'une manière complète et plus raffinée, les résultats présentés dans ce mémoire.

A N N E X E

ETUDE DU RÔLE DU TRAITEMENT DE SURFACE DU SEMICONDUCTEUR EN CONTACT AVEC UN MILIEU NEUTRE

Nous présentons une étude sur l'influence du traitement mécanique des surfaces du semiconducteur en contact avec un milieu neutre, sur les divers paramètres qui caractérisent celui-ci, par les relevés des caractéristiques statiques (I_b,V_b) du semiconducteur. Nous rappelons ensuite l'interprétation théorique de ces résultats.

La surface du semiconducteur est le lieu où se trouvent des états électroniques localisés (états de surface). Ces états sont très sensibles aux traitements de surface, et aux milieux ambiants du semiconducteur.

Le traitement de surface d'un matériau semiconducteur modifie donc considérablement ces états et, par conséquent, les paramètres déterminant les caractéristiques du semiconducteur [45][46].

A.1. CONDITIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tenant compte des dispositifs expérimentaux présentés (cf.2.3), nous avons réalisé le montage représenté à la figure 3.1. Nous avons relevé les valeurs de V_b,I_b comme on l'a déjà signalé (page 21). Le barreau semiconducteur baigne dans un milieu neutre (heptane) pour avoir deux surfaces stables [21].

Pour éviter tout échauffement provoqué par le passage permanent du courant, rappelons qu'on a utilisé comme source de tension un générateur d'impulsions rectangulaires [20]. L'expérience montre que la température de l'échantillon demeure pratiquement constante si la durée de l'impulsion $\tau = 1/5\ T_r$ d'où T_r : période de récurrence (pour nos expériences, $\tau \simeq 5$ ms et l'amplitude des impulsions ne dépasse pas 20 V).

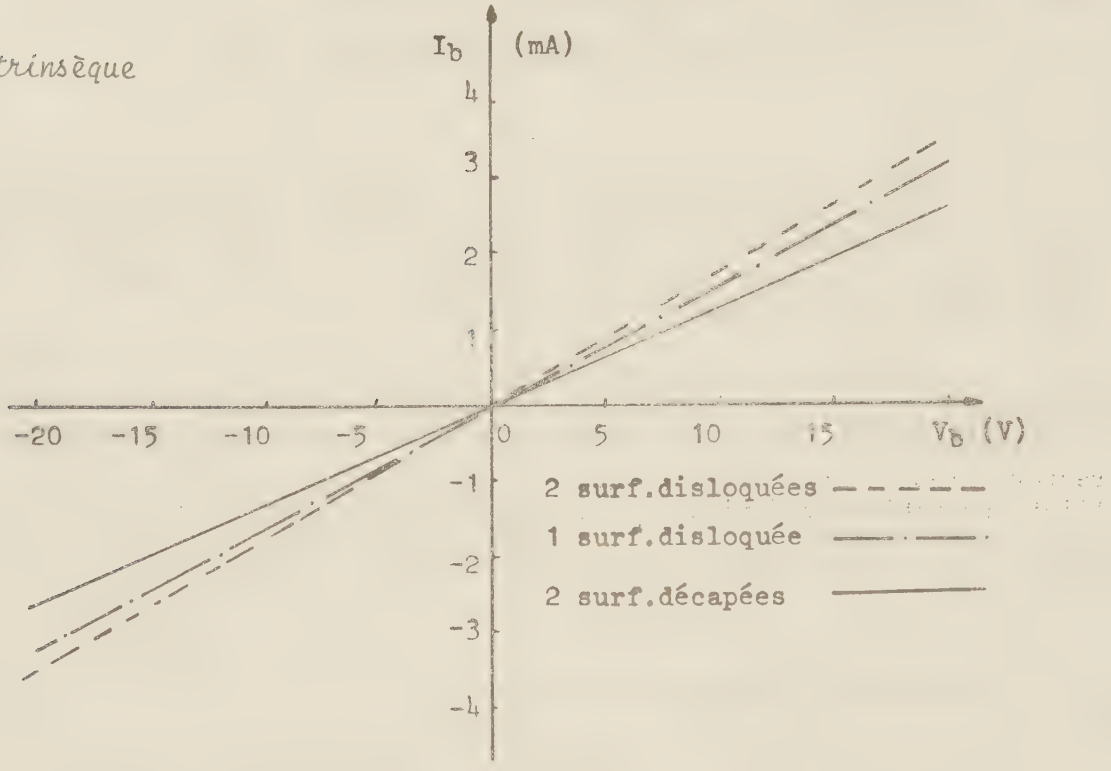
Nous reportons (figure A.1) les tracés des courbes (I_b,V_b) pour trois sortes de barreaux de Germanium :
1. un barreau quasi-intrinsèque (résistivité $\rho \simeq 60\ \Omega.cm$),
2. un barreau de type n (résistivité $\rho \simeq 21\ \Omega.cm$),
3. un barreau de type n (résistivité $\rho \simeq 5{,}6\ \Omega.cm$).

Chaque type de semiconducteur est étudié dans les trois cas suivants :
a. les deux surfaces S_1,S_2 sont décapées,
b. les deux surfaces S_1,S_2 sont disloquées,
c. une surface est décapée, l'autre disloquée.

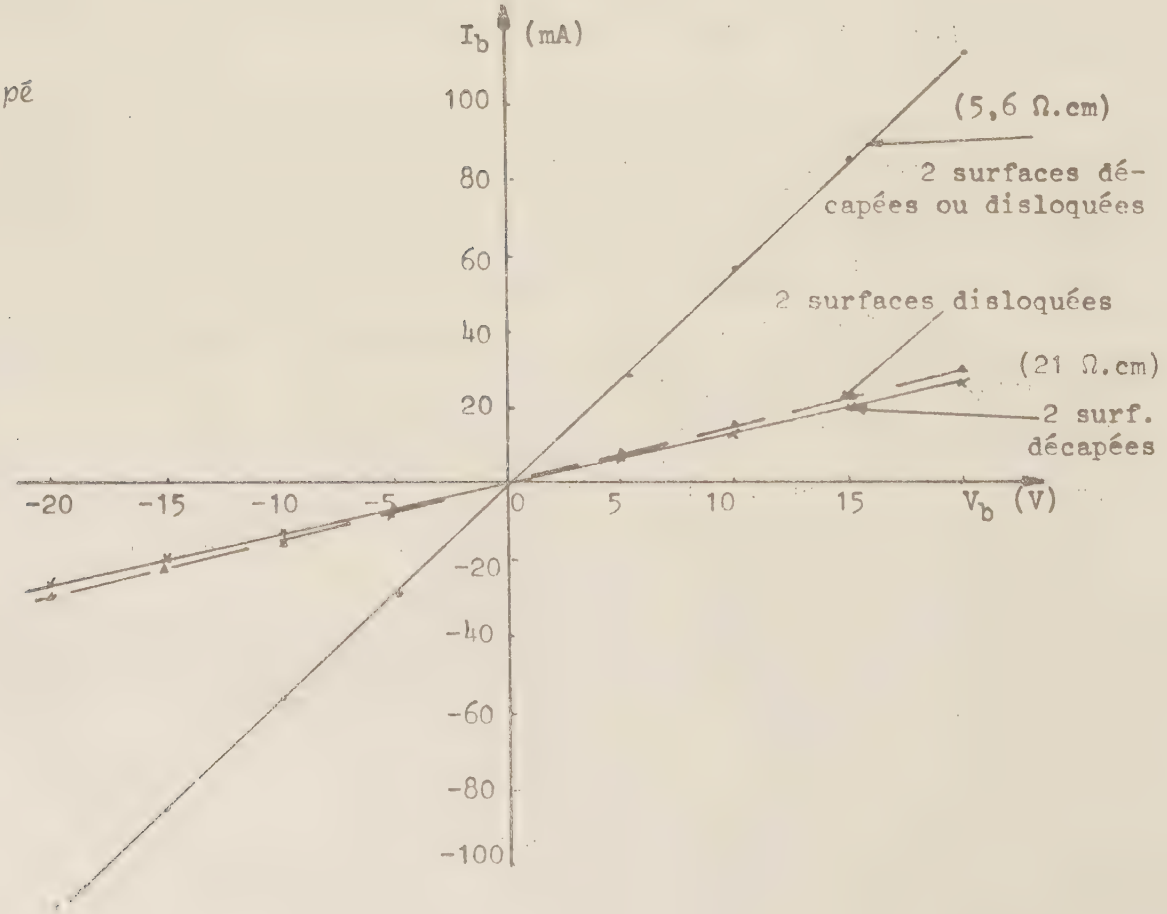
La détérioration se réalise en frottant la surface sensiblement avec une toile émeri de grain 500 µm. Ces caractéristiques sont relevées lorsque le semiconducteur plonge dans un milieu neutre (heptane).

FIGURE A.1 - Courbes présentant l'influence du traitement de surface du semiconducteur :

a) intrinsèque



b) dopé



Nous avons constaté, d'après les courbes de la figure A.1, que pour un barreau quasi intrinsèque (ρ = 60 Ω.cm), nous avons :

.pour une surface disloquée : $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = 21\%$

.pour deux surfaces disloquées : $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = 30\%$

σ_0 : conductivité du barreau ayant deux surfaces décapées

Les courbes de la figure A.1 montrent que plus le semiconducteur est dopé, moins le traitement de surface est sensible. Pour un barreau de type n ($\rho \simeq 21$ Ω.cm), nous avons : $\Delta\sigma/\sigma_0 = 7$ %.

Par contre, la variation de la conductivité $\Delta\sigma$ est pratiquement nulle pour un barreau type n ayant une résistivité de 5,6 Ω.cm.

Signalons que l'épaisseur du barreau b joue un rôle très important. A titre d'exemple : pour un échantillon intrinsèque d'épaisseur b = 0,9 mm, on a $\Delta\sigma/\sigma_0 \simeq 20$ %, tandis que, pour un autre échantillon intrinsèque de b = 0,7 mm, on a : $\Delta\sigma/\sigma_0 \simeq 31$ %.

A.2. RAPPEL THEORIQUE ET ANALYSE DES RESULTATS

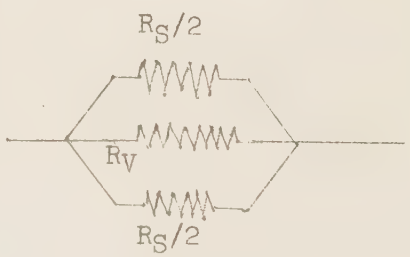
Pour pouvoir expliquer l'augmentation de la conductivité du semiconducteur lorsqu'on détériore la surface, nous abordons la notion de surface.

Nous savons que cette surface est généralement définie par trois régions [47] :

1. la région de charge d'espace,
2. la surface proprement dite,
3. la couche d'oxyde (cette dernière région n'existe pas pour les surfaces décapées du semiconducteur qu'on utilise pour nos expériences).

La conductivité de surface du semiconducteur est directement reliée avec la région de charge d'espace [8].

Nous pouvons schématiser le barreau semiconducteur par deux résistances en parallèle : R_V, la résistance de volume associée à la densité de porteurs en volume ; cette résistance est constante (car nous avons évité tout échauffement du barreau en utilisant une source d'impulsions), et R_S, la résistance de surface associée à la densité de porteurs en surface et, par conséquent, à la charge d'espace. Lorsqu'on détériore la surface du semiconducteur, une création des porteurs a lieu [49]. La conductivité du barreau σ_b croît de $\Delta\sigma$. L'excès de porteurs en surface peut être calculé à l'aide de l'équation (2.32). Sachant que $\Delta\sigma$ est mesurée expérimentalement à partir des courbes A.1, pour les semiconducteurs dopés, la conductivité du barreau σ_V est très importante devant celle de σ_S. Donc, l'augmentation de la conductivité $\Delta\sigma$, provoquée par le traitement de surface, est très petite devant σ_V. Par conséquent, cette augmentation est d'autant plus remarquable que le semiconducteur est intrinsèque.



$R_b = R_V + R_S$

Nous montrons l'influence de l'épaisseur b du barreau par le fait que la conductivité σ_V est d'autant plus importante devant celle σ_S que le semiconducteur est plus épais. Ainsi, l'accroissement de la conductivité de surface est moins important. La contribution volumique à la conductance totale du semiconducteur devient prépondérante.

En conclusion, nous constatons que l'excès du courant ΔI dû à l'accroissement de la conductivité $\Delta\sigma$ provoquée par le traitement de surface reste négligeable devant l'excès du courant δI dû à l'injection.

REMARQUES :

1. La diminution de la durée de vie τ des porteurs par la détérioration s'explique par la forte densité de centres de piégeage créés en surface lorsqu'on détériore celle-ci. Ainsi, pour un semiconducteur ayant une résistivité de 55 Ω.cm, nous avons mesuré une durée de vie $\tau = 150$ µs lorsque les surfaces sont décapées et $\tau = 55$ µs lorsqu'on détériore les deux surfaces S_1, S_2.

2. Notons aussi que la vitesse de recombinaison S_R des porteurs en surface s'accroît considérablement par la détérioration. Cette constatation a été prouvée expérimentalement à l'aide du phénomène de magnétoconcentration [24].

B I B L I O G R A P H I E

[1] *P.J. BODDY and W.H. BRATTAIN*
J. electrochem soc. *IIO*, n° 6, 570 (1963).

[2] *G.S. DAVISON*
"Progress in surface sciences", Pergamon Press, *I*, part. 2 (1971

[3] *W. ERIKSEN and R. CAINES*
J. phys. chem. sol., *I4*, 87-93 (1960).

[4] *N.B. HANNAY*
Semiconductors, Reinhold (1959).

[5] *J.M. THOMAS and W.J. THOMAS*
Introduction to the principles of heterogeneous catalysics,
Acadimic Press (1967).

[6] *F.F. VOL'KENSHTEIN*
The electronic theory of catalysis on semiconductors,
Pergamon Press (1963).

[7] *M. PRETRE*
Catalyse et catalyseurs, Presses Univ. (1950).

[8] *A. MANY, Y. GOLDSTEIN, N.B. GROVER*
Semiconductors surfaces, North Holand, Pub. C° (1965).

[9] *H. SALTSURG, J.N. SMITH, M. ROGERS*
Fundamentals of gas surface interaction, Acadimic Press (1967).

[10] *C. COILLOT*
Contribution à l'étude des phénomènes de sorption et particulièrement d'absorption.
(Thèse Fac. Sc. Phys. Grenoble) (1968).

[11] *A. LEVASSEUR*
Electrochimie et électrométallurgie, Tome I (électrolyse),
Paris Dunod, 2, (1950).

[12] *R. AUDUBERT*
Propriétés électrochimiques des solutions, Paris, Centre de documentations universitaires (1950).

[13] *P. WALDEN*
Chimie Générale, lib. Belin, Paris (1964).

[14] *P. ARNAUD*
Cours de chimie organique, Paris, Gauthier-Villars (1967).

[15] *J.D. ROBERTS, M.C. CASERIO and J.M. CONIA*
Chimie organique moderne, Paris, Edit. sciences (1968).

[16] *F. MEIJER and G.A. BOOTSMA*
Phylips tech. Rev., *33*, n° 5, 131 (1971).

[17] *A.S. GROVE*
Physique et technologie des dispositifs à semiconducteurs,
Dunod (1971).

[18] *P.F. GREENE*
J. phys. chem. sol., *II4*, 291, (1960).

[19] *G.V. SMIRNOV, Yu. M. POLUKAROV and V.A. ARSLAMBEKOV*
In book :"surface properties of semiconductors" by A.N. FRUMKIN,
New York consultants bureau (1964).

[20] *A. CHOVET*
Thèse Docteur-Ingénieur, Fac. des Sciences, Grenoble (1972).

[21] *G. KAMARINOS*
Thèse Docteur-Ingénieur, Fac. des Sciences, Grenoble (1969).

[22] *V. Yu. PLESKOV*
Phys. chem. sect., *I26*, 381 (1961).

[23] *D.E. ASPNES*
Phys. rev., *2*, n° 4, 1037 (1970).

[24] *V.G. BOZHKOV and F. KOVTUNENKO*
Sov. phys. Sc., *5*, n° 12, 1984 (1972).

[25] *D.J. CRAM et G.S. HAMONDE*
Chimie organique, Paris, Gauthier-Villars (1965).

[26] *A. VAPAILLE*
Physique des dispositifs à semiconducteurs, Masson & Cie (1970).

[27] *W. SHOCKLEY*
Electrons and hols in semiconductors, Van Nostrand C° (1950).

[28] *M. BUYLE BODIN*
Cours d'électronique, Fac. des Sciences de Grenoble.

[29] *J. CREMILLET*
Physique des semiconducteurs, Université de Paris n° 3022 (1968).

[30] *P. VIKTOROVITCH*
Thèse de Docteur-Ingénieur F.S.M.G. (1972).

[31] *J.J. BIKERMAN*
Physical surfaces, Acadimic Press (1970).

[32] *A. CLARK*
The theory of adsorption and catalyse, Acadimic Press (1970).

[33] *M. GREEN*
J. phys. chem. sol., *14*, 77 (1960).

[34] *H. GERISHER*
Surf. sc., *13*, 265 (1969).

[35] *N. TALLAJ*
D.E.A. Fac. des Sciences (1971).

[36] *G. KAMARINOS, N. TALLAJ, P. VIKTOROVITCH*
Intern. conf. on surface phenomena, Madrid, Sept. (1973), à paraître dans Electron FYS Apli, *16*, n° 4 (1973).

[37] *A.M. BARNETT*
Semiconductors and semimetals, 6 : injection phenomena, chap. 3,
Acadimic Press (1970).

[38] *L. MARTON*
Advance in electronic and electron physics, 26,
Acadimic Press (1969).

[39] *A. CHOVET, G. KAMARINOS et P. VIKTOROVITCH*
Communication au "S.U.B. meeting", C.E.N Grenoble (1-2 juin 1972).

[40] *S.N. KOZLOV, Yu. F. NOVOTOTSKII, V.F. KISELEV and V.M. SHAPAPOV*
Sov. phys. sc., *4*, n° 2, 292 (1970).

[41] *W.T. ERIKSEN*
J. appl. phys., *29*, n° 4, 730 (1958).

[42] *G. KAMARINOS et A. CHOVET*
C.R. Acad. Sc., *270B*, 1163-1166 (1970).

[43] *A. CHOVET et G. KAMARINOS*
Revue phys. appl, *6*, 345-354 (1971).

[44] *A. CHOVET, G. KAMARINOS et P. VIKTOROVITCH*
Communication au congrès, Avires II (Lyon, sept. 1972),
Le Vide (suppl6) n° 158, 47-57.

[45] *H.D. HAYSTRUM*
J. phys. chem. sol., *I4*, 33 (1960).

[46] *T.B. GRIMLEY*
J. phys. chem. sol., *I4*, 227 (1960).

[47] *E.N. CLARCKE and R.L. HOPKINS*
Phys. rev., *9I*, 1566 (1953).

[48] *C.J. GALLAGHER*
Phys. rev., *88*, 721 (1952).

[49] *RADIO TECHNIQUE COMPELEC*
Etats de surface R.T.C ed. (1968, 2e ed.).

[50] *M. CROSET*
Onde élect., n° 457, 499 (1965).

[51] *J. BARDEEN, S.R. MORRISON*
Physica, *20*, 873 (1954).

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 3 décembre 1973

Le Président de la thèse

P. DUCROS

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale